I.

Zur Isolierung von Salzsäure-Lignin.

II.

Über die Oxydation von Carbonsäure-Hydraziden.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1927

von

Richard Hahn
aus Ulm a. D.

München

Druck der Salesianischen Offizin.

I.

Zur Isolierung von Salzsäure-Lignin.

II.

Über die Oxydation von Carbonsäure-Hydraziden.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Philosophischen Fakultät (II. Sektion)
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im November 1927

von

Richard Hahn
aus Ulm a. D.

München

Druck der Salesianischen Offizin.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. H. Wieland.

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Januar 1928.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ludwig Kalb, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. Richard Willstätter und Herrn Geheimrat Professor Dr. Heinrich Wieland für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

1. Zur Isolierung von Salzsäure-Lignin.

Theoretischer Teil.

Seite

1. Allgemeines über die Isolierungsmethoden von Lignin. . . 11
   a. Die auf einer Auflösung des Lignins beruhenden Methoden.
   b. Die auf der Lösung des Polysaccharidanteiles beruhenden Methoden.
2. Über die Ausbeuten an Salzsäure-Lignin. 15
   a. Vorbehandlung des Holzes.
   b. Konzentration der Salzsäure.
   c. Dauer der Einwirkung der Salzsäure.
   d. Temperatur während der Einwirkung der Salzsäure.
3. Über den Kohlenhydrat-Gehalt und dessen Bestimmung im Salzsäure-Lignin. 17
   Allgemeines.
   a. Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure und Zuckerbestimmung nach Bertrand.
   b. Das Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren.
   c. Das Chlordioxyd-Aceton-Verfahren.
4. Aufschluss des Holzes bei zu tiefer Temperatur als Ursache des Kohlenhydrat-Gehaltes von Lignin-Präparaten. 19
5. Gewinnung von kohlenhydratfreiem Lignin durch Kombination des Salzsäure-Aufschlusses von Holz mit einer Extraktion durch Kupferoxyd-Ammoniak. 25
6. Nähere Untersuchung des Kohlenhydrat-Anteiles von Lignin-Präparaten durch Hydrolyse und Vergärung. 26

Anhang:

1. Methylierung von Salzsäure-Lignin. 28
2. Oxydation von Lignin. 29
   a. Allgemeines. 29
   b. Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung. 31
3. Untersuchung von „Primär-Lignin“ auf seine Esternatur. . . 34

Experimenteller Teil.

1. Vergleichende Vorversuche über die Entharzung von Fichtenholz mit Wasser-Aceton und Benzol-Alkohol. 36
2. Reinigung von Fichtenholz. 36
3. Hygroskopische Feuchtigeits- und Aschebestimmung des Holzes B. . 37
4. Darstellung verschiedener Salzsäure-Lignin-Präparate. . . . 37

Seite

4. Bestimmung des Kohlenhydrat-Gehaltes durch Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure und nachfolgende Gesamtzucker-Bestimmung nach Bertrand. 42
5. Bestimmung des Kohlenhydrat-Gehaltes nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren von E. Schmidt. 43
6. Bestimmung des Kohlenhydrat-Gehaltes nach dem Chlordioxyd-Aceton-Verfahren. 44
7. Extraktion kohlenhydrathaltiger Lignin-Präparate mit Kupferoxyd-Ammoniak. 46
8. Bestimmung des Methoxyl-Gehaltes und Methylierung eines mit Kupferoxyd-Ammoniak behandelten Lignin-Präparates. . . 47
9. Nähere Untersuchung des Kohlenhydrat-Anteiles durch Hydrolyse und Vergärung. 47

Anhang:

1. Versuche zur Methylierung von Salzsäure-Lignin 49
2. Oxydationsversuche mit Natriumhypochlorit-Lösung. . . . 50
3. a. Darstellung von Primär-Lignin. 50
   b. Überführung von Salzsäure-Lignin in Primär-Lignin. . . 54

II. Über die Oxydation von Carbonsäure-Hydraziden.

Theoretischer Teil.

Einführung: Vorgeschichte der Oxydation von Säurehydraziden. . 60

1. Aufklärung der Bildungsweise von Benzalbenzoyl-hydrazin aus Benzhydrazid nach Th. Curtius. 61
2. Zur Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxydation primärer Säurehydrazide. 62
3. Versuche zur Aufklärung der Bildungsweise symm. sekundärer Hydrazide durch Oxydation primärer Säurehydrazide nach Th. Curtius. 64

Experimenteller Teil.

1. Versuche zur Aufklärung der Bilduug von p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin aus p-Brombenzhydrazid. 66
2. Versuch zur Reduktion von symmetrischem p,p'-Dibromdibenzoyl-hydrazin zu p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin. . . . 68
3. Versuche zur Aufklärung der Bildung von p,p'-Dibromdibenzoyl-hydrazin durch Oxydation von p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin. 68
4. Versuche zur Bildung von symm. Dibenzhydrazid durch Oxydation von Benzhydrazid. 69
5. Oxydation von Benzhydrazid mit Mangandioxyd. 70
6. Oxydation von 3, 4, 5-Trimethoxybenzoesäurehydrazid mit Kaliumferricyanid. 72

Zur Isolierung von Salzsäure-Lignin.

Theoretischer Teil.

Allgemeines über die Isolierungsmethoden von Lignin.

Zur Isolierung von Lignin aus Fichtenholz, von welchem in vorliegender Arbeit ausschliesslich die Rede sein soll, sind zahlreiche Methoden ausgearbeitet worden. Alle verändern das genuine Lignin mehr oder weniger und auch in quantitativer Hinsicht befriedigt keine vollkommen. Die nach verschiedenen Verfahren gewonnenen Lignin-Präparate zeigen natürlich grosse Unterschiede. Aber auch nach demselben Verfahren von verschiedenen Forschern gewonnene Präparate weichen oft, wie die Analysenresultate zeigen,[1] beträchtlich voneinander ab.

Die Isolierungsmethoden des Lignins lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen:

Die erste Gruppe bilden diejenigen Methoden, bei welchen das Lignin in Lösung gebracht wird und die Polysaccharide zurückbleiben.

Durch die Methoden der zweiten Gruppe werden dagegen die Polysaccharide gelöst und das Lignin bleibt zurück.

Unter den Verfahren der ersten Gruppe sind die bekanntesten die beiden technischen Verfahren der Zellstoffgewinnung: das Sulfit-Verfahren und die Alkalidruckkochung.[2]

Die Ablaugen des Sulfit-Verfahrens enthalten das Lignin in Form der Ligninsulfosäuren. Diese sind schon sehr oft untersucht worden, besonders von P. Klason. Ihre Verwendung zu wissenschaftlichen Arbeiten, die die Konstitutionsaufklärung des Lignins zum Ziele haben, wird kompliziert durch den Gehalt an Schwefel, der zum grössten Teil in Form von festhaftenden Solfogruppen

[1] W. Fuchs. Die Chemie des Lignins 1926, 60.

[2] Literatur in K. Kürschner. Zur Chemie der Ligninkörper. 1925 20, 25 und W. Fuchs Chemie des Lignins 1926, 33, 37.

gebunden ist. Ein aussichtsreicheres Material ist das „Alkali-Lignin“ der „Schwarzlaugen“ der Natronzellstoff-Fabrikation. Es ist verhältnismässig noch wenig zu Abbauversuchen benützt worden.

Ein weiteres Verfahren zur Herauslösung des Lignins besteht in der Anwendung von Phenolen.[3] Man weiss heute, dass im „Phenol-Lignin“ ein Kondensationsprodukt des Phenols mit dem Lignin vorliegt. In neuester Zeit haben E. Hägglund und H. Urban[4] die Ansicht ausgesprochen, dass das Phenol-Lignin eine acetalartige Verbindung sei.

Eine lösliche Form des Lignins ist auch das „Primär-Lignin“ von A. Friedrich und F. Diwald,[5] welches durch eine umständliche Behandlung von Holz mit kalter verdünnter Salzsäure und nachfolgender Extraktion mit Aethylalkohol gewonnen wird und nur schlechte Ausbeuten liefert. Demgegenüber bedeutet die Verwendung eines Gemisches von Butylalkohol und Salzsäure durch E. Hägglund (l. c.) eine wesentliche Verbesserung.

Die Berechtigung der Bezeichnung „Primär-Lignin“, als ob es unverändertes genuines Lignin sei, wurde bereits vor der Veröffentlichung der Arbeit von E. Hägglund und Th. Rosenqvist[6] angezweifelt und in vorliegender Arbeit der Beweis erbracht, dass hier ein esterartiges Veränderungsprodukt des genuinen Lignins vorliegt.[7]

Bewiesen wurde dies dadurch, dass es gelang, Salzsäure-Lignin durch nachträgliche Behandlung nach der Vorschrift von A. Friedrich und F. Diwald in dieses „Primär-Lignin“ zu verwandeln, welches sich von Salzsäure-Lignin durch seine Löslichkeit in indifferenten Mitteln wie Alkohol, Aceton und Eisessig unterscheidet.

---

[3] Bühler, die chem. Industrie **1903**, 138. K. G. Jonas Z. Ang. **34** 289 (1921). L. Kalb und V. Schöller Cell **4** 37 (1923). A. Hillmer Cell **6** 169 (1925). E. Legeler Cell **4** 61 (1923).

[4] Cell **8** 69 (1927).

[5] M. **46** 31 (1925) vgl. Grüss B. Bot. **38** 361 (1920) **41** 48 (1923).

[6] Bioch. Z. **179** 376 (1926).

[7] Inzwischen auch von A. Friedrich selbst bestätigt Z. physiol. Ch. **168**, 50 (1927).

Auch in der von E. Hägglund verbesserten Form haftet dieser Isolierungsmethode des Lignins in „Acetal-Form“ der Mangel an, dass nicht das gesamte im Holz befindliche Lignin erfasst wird. Immerhin haben diese Präparate den Vorzug, dass sie in indifferenten Mitteln löslich sind, was für ihre weitere Untersuchung von Vorteil ist.

Ein viertes Verfahren, das Lignin in Lösung zu bringen, ist in neuerer Zeit von E. Schmidt und Mitarbeitern[8] in zahlreichen Untersuchungen ausgearbeitet worden. Es besteht in der abwechselnden Behandlung der Zellmembran mit wässeriger Chlordioxyd-Lösung und verdünnter Natriumsulfit-Lösung. Der Wert dieses Verfahrens beruht in erster Linie darauf, dass es wie kein anderes in analytisch einwandfreier Weise die Kohlenhydrate des Holzes in Form der unlöslichen „Skelettsubstanz“ quantitativ zur Abscheidung bringt.

Ob die löslichen Produkte, in welche das Lignin bei diesem Verfahren übergeführt wird, für die Konstitutionserforschung des Lignins von Bedeutung sein werden, lässt sich noch nicht sagen. Jedenfalls scheint ein weitgehender Abbau vorzuliegen. So konnten Ameisensäure, Oxalsäure und Maleinsäure festgestellt werden.[9]

Die Methoden der zweiten Gruppe beruhen darauf, dass die Polysaccharide des Holzes durch Mineralsäuren in Lösung gebracht werden, während das Lignin in unlöslicher Form zurückbleibt. Die Hauptschwierigkeit dieser Verfahren liegt darin, dass auch das Lignin selbst von den Säuren allmählich angegriffen wird und dass man die mildesten Bedingungen, die zur Lösung der Polysaccharide eben nötig sind, anwenden muss.

Das älteste Aufschlussmittel dieser Gruppe ist 60—70 prozentige

---

[8] B **54** 1860 (1921), B **54** 3241 (1921), B **56** 23 (1923), B **56** 1438 (1923), B **57** 1834 (1924), B **58** 1394 (1925).

Vgl. E. Heuser und O. Merlau Cell **4** 101 (1923), A. C. v. Euler Cell **4**109 (1923), E. Heuser **B. 56** 907 (1923), W. Fuchs und E. Honsig B **59** 2850 (1926), K. Freudenberg und M. Harder **B. 60** 581 (1927).

[9] E. Schmidt, W. Haag und L. Sperling B **58** 1394 (1925).

Schwefelsäure.[10] Die damit erhältlichen Präparate sehen meist recht dunkel aus, sind also schon ziemlich angegriffen und halten beträchtliche Mengen Schwefelsäure fest.

Die grösste Bedeutung hat hier das Verfahren von R. Willstätter u. L. Zechmeister[11] erlangt, welches zur Auflösung der Cellulose und der anderen Polysaccharide hochkonzentrierte Salzsäure benützt, die von den genannten Forschern als ein ausgezeichnetes Lösungsmittel der Cellulose erkannt wurde. Das Willstätter-Verfahren liefert ein ausgezeichnetes Produkt, das in neuerer Zeit von allen Lignin-Präparaten am meisten zu Konstitutionsuntersuchungen benützt wurde. Das Verfahren wurde von verschiedenen Forschern[12] abgeändert. Die Änderungen beziehen sich auf die Vorbehandlung des Holzes, die Konzentration der Säure, die Dauer und Temperatur der Einwirkung der Säure. Auch wurden Gemische von Salzsäure mit anderen Säuren verwendet.

Trotzdem ist die Frage der allenfallsigen Veränderung des Lignins durch die Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure und auch des Freiseins von Beimengungen an Polysacchariden und Humifizierungsprodukten nicht unumstritten. Zur Klärung dieser Frage einen Beitrag zu liefern, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung. Speziell sollte eine Klärung hinsichtlich der bekanntlich recht verschiedenen Angaben der Ausbeuten und weiterhin der so sehr widersprechenden Angaben der Literatur über den Kohlenhydratgehalt dieser Präparate herbeigeführt werden.

In einem Anhang wird noch über einige orientierende Versuche des oxydativen Abbaus von Lignin berichtet und zwar unter Verwendung des methylierten Produktes.

---

[10] E. Flechsig Z. physiol. Ch. **7** 523 (1883). H. Ost und L. Wilkening Ch. Z. **34** 461 (1910). J. König und E. Rump Z. N. G. **28** 184 (1914). P. Klason Cell **4** 81 (1923).

[11] R. Willstätter u. L. Zechmeister B. **46** 2403 (1913). R. Willstätter u. L. Kalb B. **55** 2460 (1922).

[12] E. Hägglund B. **56** 1866 (1923). E. Hägglund u. C. B. Björkman Bioch. Z. **147** 74 (1924). K. Kürschner Chemie d. Ligninkörper 1925 (38). E. Heuser u. Wenzel Papierfabr. **19** 24 (1921). A. Wohl u. H. Krull Cell **2** 1 (1921). J. König u. E. Rump Z. N. G. **28** 188 (1914). H. Urban Cell **7** 73 (1926).

Über die Ausbeuten an Salzsäure-Lignin.

Die Angaben der Ausbeuten an Salzsäure-Lignin in der Literatur schwanken beträchtlich, zwischen etwa 26% und 30% des angewandten Holzes. Diese Unterschiede können auf verschiedene Quellen zurückgeführt werden. Einmal spielen die Vorbehandlung des Holzes, die Konzentration der Säure, die Dauer und Temperatur ihrer Einwirkung eine Rolle. Dann sind die Angaben der Ausbeuten in der Literatur nicht immer auf wasser- und aschefreies Holz bezogen. Weiter enthält das Salzsäure-Lignin, wenn es nicht einer Nachbehandlung durch Auskochen mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation mit Soda (Willstätter u. Kalb) oder mit verdünntem Ammoniak[13] unterzogen wird, bis zu 3% Chlor. Die Salzsäure bildet in den letzten Anteilen ein sehr schwer hydrolisierbares Additionsprodukt, das mit kaltem Wasser überhaupt nicht, mit heissem Wasser nur teilweise zersetzt wird.

Eine wichtige Rolle bei der Darstellung von Lignin spielt die Vorbehandlung des Holzes. Das Holz muss natürlich in möglichst gleichmässigem Zustand verwendet werden. Die beste Form dürfte Sägemehl sein, das durch ein Sieb mit ca. 100 Maschen pro qcm gesiebt ist. Eine allzu feine Verteilung erhöht die Gefahr der Klumpenbildung. Bei zu grober Verteilung ist dagegen ein unvollständiger Aufschluss (Filmbildung bei grösseren Partikeln) zu befürchten. Die Verwendung verschieden fein verteilten Holzes bei der Darstellung von Lignin ist sicherlich zum Teil an den verschiedenen Angaben in der Literatur mitschuldig.

Für die Entharzung des Holzes, auf deren Vollständigkeit der grösste Wert zu legen ist,[14] sind zwei Verfahren gebräuchlich, einmal die Extraktion nach E. Ungar[15] mit Wasser und Aceton bei gewöhnlicher Temperatur, die sich durch grosse Bequemlichkeit auszeichnet, und ferner die Extraktion in der Hitze mit einem Gemisch von Alkohol und Benzol (z. B. A. Friedrich und F. Diwald l. c.). Was die Vollständigkeit der Extraktion betrifft, so konnte

[13] Urban Cell **7** 73 (1926).

[14] A. Friedrich u. Brüda M **46** 517 (1925).

[15] E. Ungar Diss. Zürich 1914, 35. Vgl. R. Willstätter und L. Kalb l. c.

durch einige Versuche vorliegender Arbeit kein Unterschied zwischen den beiden Methoden gefunden werden.

Von einigen Forschern wird nach der Entharzung noch eine Entgummierung des Holzes, also eine Entfernung der Hemicellulosen und polymeren Säuren vorgenommen.

A. Friedrich und F. Diwald (l. c.) verwenden dazu 5-prozentige Natronlauge in der Kälte, K. Freudenberg und M. Harder[16] ausserdem noch heisse 1-prozentige Schwefelsäure. Durch diese Entgummierung sollen etwas heller gefärbte Präparate entstehen.

Der Einfluss der Konzentration der Salzsäure geht nach dem Befunde von R. Willstätter und L. Zechmeister daraus hervor, dass nur hochkonzentrierte Säure mit einem Gehalt von 41 — 42 % Cellulose rasch löst und dann verzuckert, während gewöhnliche konzentrierte Säure das nicht vermag. Eine gewisse Mindestkonzentration der Säure ist also unbedingt erforderlich.

Eine lang andauernde Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure macht zwar den Aufschluss des Holzes sicher vollständig, verändert aber das Lignin, wenn sie über eine gewisse Zeit ausgedehnt wird, weitgehend. Dies geht einmal aus der immer dunkler, schliesslich schwarzbraun werdenden Farbe hervor, die das Lignin etwa bei tagelanger Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure annimmt. Sie spricht dafür, dass teilweise Humifizierung eingetreten ist. Ferner zeigt sich die eingetretene Veränderung des Lignins deutlich an seinem chemischen Verhalten. Es ist nicht mehr im Phenol (bei Gegenwart von etwas Säure als Katalysator) in Lösung zu bringen. Auch die Eigenschaft der Methylierbarkeit hat es verloren. Bekanntlich lässt sich unzersetztes Salzsäure-Lignin, welches ursprünglich etwas über 15 % Methoxyl enthält, leicht weiter methylieren, bis zu einem Gesamtgehalt von etwa 30 % Methoxyl. Ein Lignin, welches mehrere Tage mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt war, ist nicht mehr methylierbar.[17]

Der Einfluss der Temperatur während der Dauer der Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure beim Verfahren von

[16] E 60 581 (1927).

[17] K. G. Jonas Wochenbl. f. Papierfabr. Sonderfestnummer 1925 S. 2.

R. Willstätter und L. Kalb und der nachfolgenden Verdünnungsperiode ist wie an späterer Stelle gezeigt werden wird, ein sehr grosser.

Über den Kohlenhydrat-Gehalt und dessen Bestimmung in Salzsäure-Lignin.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei übermässig langer Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure das Lignin zersetzt wird. Neben einer schon erwähnten Veränderung, der Humifizierung, macht sich auch eine weitergehende Verminderung der Ausbeute bemerkbar. Es ist schon vor mehreren Jahren durch Hannemann[18] festgestellt worden, dass in diesem Stadium aus dem Lignin fortdauernd Kohlenhydrate (Pentosen und Hexosen) abgespalten werden. Neuerdings haben auch E. Hägglund und C. B. Björkman[19] durch eingehende Versuche eine derartige Abspaltung von Kohlenhydraten besonders bei abwechselnder Behandlung des Lignins mit heisser verdünnter Schwefelsäure und kalter konzentrierter Salzsäure festgestellt.

Diese aus dem Lignin abgespalteten Kohlenhydrate gehören zweifellos der Ligninsubstanz selbst an und sind wohl zu unterscheiden von den der „Skelettsubstanz“[20] angehörenden Polysacchariden, die dem Lignin bei unvollständigem Holzaufschluss anhaften können.

Ebenso sind sie streng zu unterscheiden von den sogenannten „Hemicellulosen der Inkrusten“ ‚H_J‘, die nach E. Schmidt bei der Zerstörung des Lignins durch Chlordioxyd wasserlöslich werden und im Holz wahrscheinlich mit dem Lignin verestert sind, aber nicht zur Ligninsubstanz selbst gehören. Es ist sicher anzunehmen, dass die Hemicellulosen der Inkrusten im Verlaufe des Willstätter-Prozesses abhydrolysiert werden. Ein Beweis dafür ist, wie später

---

[18] Diss. München 1922.

[19] Biochem. Z. **147** 74 (1924).

[20] Bezeichnung von E. Schmidt für den von Chlordioxyd nicht angreifbaren Membranbestandteil (Cellulose + Hemicellulosen „Hs“ + Polyglykuronsäure). Vgl. E. Schmidt, K. Meinel und E. Zintl B **60** 503 (1927).

gezeigt werden wird, dass im Kohlenhydrat-Anteil (infolge ungenügenden Holzaufschlusses) unfertiger Lignin-Präparate keine Galaktose nachweisbar ist.

Die infolge unvollständigen Holzaufschlusses dem Lignin anhaftenden Polysaccharide wurden bisher gewöhnlich in der Weise nachgewiesen (z. B. E. Ungar l. c.), dass man das Lignin einer erneuten Hydrolyse mit hochkonzentrierter Salzsäure unterwarf und dann die Flüssigkeit auf entstandene lösliche Zucker mit Fehlingscher Lösung prüfte.

Es ist angesichts der obigen Ausführung klar, dass eine quantitative Bestimmung dieser Zucker nach der Methode von Bertrand keine absolut genauen Werte liefern kann, weil auch ein gewisser Angriff der Lignin-Substanz selbst durch die erneute Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure nicht zu vermeiden ist. Sie ergibt wohl, wie gezeigt werden wird, relativ brauchbare Werte, wenn man die Einwirkung der Salzsäure jeweils unter vollkommen gleichen Bedingungen, sowohl hinsichtlich der Menge, Konzentration und Temperatur der Säure, als auch der Dauer der Hydrolyse, vor sich gehen lässt.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte gehen dann ungefähr parallel den nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren (s. unten) gefundenen.

Diese von E. Schmidt (l. c.) in der Chemie der Zellwand eingeführte Methode hat sich bei meinen vielen Versuchen als zuverlässiger Weg zur quantitativen Bestimmung der in unvollständig aufgeschlossenen Lignin-Präparaten enthaltenen Polysaccharide erwiesen. Durch die Behandlung von Holz mit Chlordioxyd-Natriumsulfit werden die sogenannten „Inkrusten“ in Lösung gebracht. Darunter versteht E. Schmidt den von Chlordioxyd angreifbaren Membranbestandteil, nämlich das Lignin und die mit ihm vergesellschafteten Hemicellulosen („H_J“). Bei diesem Lösungsvorgang wird das Lignin weitgehend abgebaut. Ungelöst bleibt die „Skelettsubstanz“, womit E. Schmidt die Cellulose und die mit dieser vergesellschafteten, von den obigen zu unterscheidenden Hemicellulosen (H_S) und polymeren Säuren bezeichnet.

Nach diesem Verfahren können also die Hemicellulosen der Inkrusten (H_J) nicht erfasst werden.

Das Schmidtsche Verfahren war übrigens auch schon vor meinen Versuchen vereinzelt zum Nachweis von Kohlehydraten in Lignin-Präparaten angewandt worden, so von W. Fuchs und E. Honsig[21] und von K. Freudenberg und M. Harder (l. c.).

Nach E. Schmidt können die aus dem Lignin durch Behandlung mit Chlordioxyd entstandenen Oxydationsprodukte statt mit Natriumsulfit auch mit absolutem Alkohol in Lösung gebracht werden. Bei Anwendung auf Holz bleiben in diesem Falle die durch die Chlordioxyd-Behandlung wasserlöslich werdenden Hemicellulosen des Lignis (H_J) vom Alkohol ungelöst zusammen mit den Polysacchariden der Skelettsubstanz zurück und gelangen so im Gegensatz zum Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren mit zur Bestimmung. Auch dieses Verfahren wurde von mir in einigen Fällen auf kohlenhydrathaltiges Lignin angewandt. Es zeigte sich aber, dass dabei neben unlöslichen Polysacchariden keine solchen wasserlöslichen Zucker zurückblieben. Dass die isolierten Polysaccharide nicht etwa selbst, ganz oder zum Teil aus Hemicellulosen der Inkrusten bestehen, wird weiter unten im Kapitel „Nähere Untersuchung des Kohlenhydrat-Anteiles in Lignin-Präparaten“ gezeigt werden.

An Stelle von Alkohol wurde in den Versuchen vorliegender Arbeit Aceton verwendet.[22]

Aufschluss des Holzes bei zu tiefer Temperatur als Ursache des Kohlenhydrat-Gehaltes von Lignin-Präparaten.

Um den Gang der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihe zu erklären, sei vorausgeschickt, dass die Ursache des bisweilen vorkommenden beträchtlichen Kohlenhydratgehaltes von Lignin-Präparaten nicht bekannt war.

---

[21] B. **59** 2850 (1926).
[22] B **60** 581 (1927).

Den Anlass zur nachstehenden Untersuchung gab speziell der hohe Kohlenhydrat-Gehalt eines Lignin-Präparates, welches bei dem Versuch, die Aufschlusszeit abzukürzen, erhalten worden war.

Bei der Gewinnung des Lignins nach R. Willstätter und L. Kalb wird das Holzmehl 4 Stunden mit hochkonzentrierter Salzsäure behandelt und das Gemisch im Laufe weiterer 18 Stunden successive verdünnt, wodurch die Hydrolyse der Celluloselösung bei ausreichender Schonung des Lignins soweit getrieben wird, dass eine Filtration der nun nicht mehr viscosen Flüssigkeit und damit die glatte Isolierung des Lignins möglich ist.

In der Annahme, dass man die Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure abkürzen könne, wenn der Holzaufschluss durch vorherige Entgummierung des Holzes unterstützt wird, habe ich entharztes und entgummiertes Holz nur zwei Stunden mit Salzsäure behandelt. Die weitere Aufarbeitung des Versuches erfolgte nach R. Willstätter und L. Kalb. Es entstand hierbei ein Präparat 1a (siehe Tab. I) mit dem abnorm hohen Kohlenhydrat-Gehalt von 18,3 % (nach der Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode bestimmt).

Ein Kontrollversuch mit nicht entgummiertem Holz (Nr. 9) ergab überraschenderweise den ähnlich hohen Kohlenhydrat-Gehalt von 21,9 %.

Als nächstliegende Ursache kam natürlich die vorgenommene Abkürzung der Aufschlusszeit in Frage, worin bewusst von der ursprünglichen Vorschrift von R. Willstätter und L. Kalb abgegangen war. Dies wurde in den Versuchen 3—8 nachgeprüft, von denen je zwei Parallelversuche waren, in denen gleichzeitig und unter genau denselben Bedingungen, jedoch in einem Falle immer unter 2-stündiger, im anderen unter 4-stündiger Aufschlusszeit gearbeitet wurde.

Die Versuchspaare 3 und 4 bezw. 5 und 6 waren mit entgummiertem Holz verschiedener Sorte, Paar 7 und 8 mit nur entharztem Holz derselben Sorte ausgeführt.

Die Resultate dieser Versuche sind nun sehr bemerkenswert. Sie beweisen vor allem, dass die Abkürzung der Aufschlusszeit nicht die Ursache des hohen Kohlenhydrat-Gehaltes

der Präparate 1a und 9 gewesen sein konnte. Sie zeigen, dass die Abkürzung von 4 auf 2 Stunden den Kohlenhydrat-Gehalt in keiner Weise beeinflusst. War bei 4-stündiger Behandlung ein kohlenhydratarmes Lignin erhalten worden (Nr. 4 und 8), so war dies auch bei 2-stündiger Behandlung der Fall (Nr. 3 und 7). War das Lignin bei 2-stündiger Behandlung kohlenhydratreich (Nr. 5), so war dies auch bei 4-stündiger Behandlung der Fall (Nr. 6). Dieses Ergebnis ist nebenbei noch insofern recht bemerkenswert, als daraus hervorgeht, dass die von R. Willstätter und L. Kalb angegebene Aufschlusszeit von 4 Stunden auf jeden Fall sehr reichlich bemessen ist und im Interesse der Schonung des Lignins tatsächlich noch abgekürzt werden könnte. Im übrigen sind die Resultate, sofern man die verschiedenen Versuchspaare als solche miteinander vergleicht, völlig widersprechend. Entgummierung kann als Ursache nicht in Frage kommen, denn einerseits ergeben sich bei 2-stündigem Aufschluss mit demselben entgummierten Holz teils hohe, teils niedrige Kohlenhydrat-Werte (Nr. 1a und 3), anderseits ebenso bei 2-stündigem Aufschluss mit nicht entgummiertem Holz (Nr. 7 und 9).

Es deutet demnach alles darauf hin, dass hier ganz andere Ursachen im Spiele waren, und es kann sich nur um Verschiedenheiten in der Konzentration der Säure oder in der Temperatur handeln.

Da die Konzentration der Salzsäure bei allen Versuchen gemessen wurde und sicher nicht wesentlich vom spezifischen Gewicht 1,21 abwich, kommen nur Verschiedenheiten in der Temperatur während des Aufschlusses und der nachfolgenden Verdünnungsperiode in Betracht. In der Tat wurde die Temperatur bei den obigen Versuchen und wohl allgemein bisher bei der Lignin-Darstellung nicht genügend berücksichtigt und in ihrem Einflusse unterschätzt. E. Ungar arbeitete bei 22°, R. Willstätter und L. Kalb machen keine näheren Angaben, was stillschweigend besagt, dass sie wohl bei Zimmertemperatur arbeiteten. Da nun die Darstellung der hochkonzentrierten Salzsäure unter starker Kühlung erfolgt, kann es vorkommen, dass die Säure beim Eintragen des

Holzes noch nicht Zimmertemperatur angenommen hat. Bei obigen Versuchen dürfte dies der Grund für den teilweise unvollständigen Verlauf der Hydrolyse gewesen sein.

Die weiteren Versuche 10—13a bestätigen den Einfluss der Temperatur in überzeugender Weise. Es kam selbstverständlich immer die hochkonzentrierte Säure in gleicher Menge (200 ccm auf 10 g lufttrockenes Holz) und gleicher Konzentration (1,21) in Verwendung.

Zeigt Versuch 11, dass vierstündiger Aufschluss bei —5° und nachfolgende Verdünnung der Zimmertemperatur (17°—20°) ein Lignin von etwa 5% Kohlenhydrat-Gehalt liefert, so ergibt sich aus dem Vergleich mit Nr. 10, wie grass der Einfluss der Temperatur auch während der Verdünnungsperiode ist. Während dieser soll die Verzuckerung der Cellulose so weit fortschreiten, dass die Lösung ihre Viscosität verliert und leicht filtierbar wird. In Nr. 10 wurde die Temperatur auch während der Verdünnungsperiode auf —5° bis 0° gehalten. Die Folge davon war, dass das Reaktionsgemisch am Ende noch fast dieselbe Viscosität (bei noch grüner Farbe des Lignins) zeigte wie anfangs und überhaupt nicht aufgearbeitet werden konnte, da die Flüssigkeit vollkommen unfiltrierbar war.

Nimmt man wie in den Versuchen 13 und 13a Aufschluss und Verdünnung bei 16° — 20° vor, also bei Zimmertemperatur, so erhält man praktisch kohlenhydratfreies Lignin. Für die Güte der so gewonnenen Präparate spricht der hohe Methoxylgehalt von 15,5%. Es entspricht dies den höchsten Methoxylwerten, die bis jetzt bei Salzsäure-Lignin überhaupt erreicht wurden. Es sei zum Vergleich bemerkt, dass E. Ungar (l. c.) für das erste Willstätter-Lignin 15,2%, H. Urban[23] für sein Salzsäure-Phosphorsäure-Lignin 15,4% Methoxyl fand.

Es ist damit gezeigt, dass das präparativ bequeme Darstellungsverfahren von R. Willstätter und L. Kalb keiner der so vielen vorgeschlagenen Abänderungen bedarf, sofern bei einer Temperatur von 16° — 20° gearbeitet wird.

---

[23] Cell 7, 73 (1926).

Beim Vergleich obiger Lignin-Präparate, speziell mit dem Urbanschen (Nr. 16), fällt die wesentlich hellere Farbe der ersteren auf. Obwohl diesem Umstand in diesem Falle keine zu grosse Bedeutung beizulegen ist — denn der hohe Methoxylgehalt spricht dafür, dass auch das Urbansche Präparat gut ist — dürfte daraus doch auf dessen geringe Humifizierung oder Verunreinigung mit Kohlehydrat-Humin zu schliessen sein.

Sicher aber hat sich durch die obigen Resultate die sehr umständliche Vorbehandlung des Holzes nach H. Urban durch Entgummieren und Auskochen mit 1-prozentiger Schwefelsäure als unnötig erwiesen.

Versuch Nr. 15 zeigt, wie zu erwarten, dass man durch 72-stündigen Holzaufschluss mit hochkonzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur ebenfalls kohlenhydratfreies Lignin erhält, das freilich durch die lange Dauer der Salzsäure-Einwirkung schon angegriffen sein dürfte.

In Versuch 14 wurde das stark kohlenhydrathaltige Präparat 1a nochmals einem zweistündigen Aufschluss mit hochkonzentrierter Salzsäure unterworfen, wodurch ein praktisch kohlenhydratfreies Produkt erhalten wurde.

Was die Ausbeuten betrifft, so zeigen Nr. 13 und 13a, dass sie für praktisch kohlenhydratfreies Lignin nach R. Willstätter und L. Kalb 26,5 % betragen. Ausbeuten von 27 % und darüber lassen schon auf nennenswerten Kohlenhydratgehalt schliessen. Es wird hierbei angenommen, dass man Lignin-Präparate noch als praktisch kohlenhydratfrei betrachten kann, wenn nach der Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode bis zu 0,5 % Polysaccharid-Rückstände gefunden werden. Da geringfügige Rückstände fast immer gefunden werden, muss eine gewisse zulässige Grenze gezogen werden. Eine Grenze von 0,5 % erscheint um so mehr als berechtigt, wenn man in Betracht zieht, dass derartig kleine Rückstände noch zum Teil aus Aschebestandteilen und undefinierbaren Verunreinigungen bestehen.

Durch folgende Tabelle wird das Ergebnis der Untersuchungen über die Ausbeuten und den Kohlenhydrat-Gehalt von Lignin-Präparaten veranschaulicht:

Tabelle I.

Ausbeuten und Kohlenhydratgehalt von Lignin-Präparaten.

Ausgangs-Material	Nr.	Einwirkg. der Salzsäure Std.	Ligninausbeuten bezogen auf: nur entharztes Holz	Ligninausbeuten bezogen auf: Entharztes und entgumm. Holz	Lignin Kohlehydratfrei bezogen auf nur entharztes Holz	Kohlenhydratgehalt der Ligninpräparate in % bez. auf das Rohlignin: ClO_2-Na_2SO_3	Kohlenhydratgehalt der Ligninpräparate in % bez. auf das Rohlignin: Bertrand
Holz A entharzt und entgumm.	1	2	(26,8)[1]	30,7	—	—	—
	1a	2	—	—	—	18,3	24,0 18,3 22,0
	2	4	(26,0)[1]	29,7	—	—	—
	3	2	(27,6)[1]	31,5	27,1	1,6	3,6
	4	4	(25,7)[1]	29,4	25,3	1,7	3,9
Holz B entharzt u. entgumm.	5	2	(27,2)[1]	31,1	24,9	8,5[2]	9,0
	6	4	(27,7)[1]	31,7	25,3	8,5[2]	10,0
Holz B nur entharzt	7	2	29,9	—	29,5	1,2[2]	—
	8	4	27,8	—	27,4	1,4[2]	—
	9	2	30,1	—	23,5	21,9	24,8
	10	4(—5)[3] (—5)	—	—	—	—	—
	11	4(—5) (18)	29,0	—	27,6	4,9	—
	12	4(9) (18)	27,2	—	27,0	0,9	—
	13	4(16) (18)	26,6	—	26,6	0,0	—
	13a	4(16) (18)	26,4	—	26,3	0,34	—
	14	Präp. 1a 2	(20,7)[1]	23,6	—	0,9	—
	15	72	—	—	—	0,6	—
Holz A entharzt und entgumm.	16	Urban 72 (18)	—	29,5	—	0,4	0,9
	71	Präp. 1a CuO-NH_3	—	—	—	0,24	—

[1] Unsicher, da der Gewichtsverlust durch Entgummierung nur bei Holz B bestimmt und die dort gefundene Zahl 12,5 % auf Holz A übernommen wurde.

[2] Mittelwerte.

[3] Die erste der beiden eingeklammerten Zahlen (Versuch 10ff.) gibt die Temperatur während der Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure an, die zweite die Temperatur während der Zeit der Verdünnung. Nr. 10 konnte nicht aufgearbeitet werden, da die Hydrolyse der Cellulose noch zu wenig vorgeschritten war.

Gewinnung von kohlenhydratfreiem Lignin durch Kombination des Salzsäure-Aufschlusses von Holz mit einer Extraktion durch Kupferoxyd-Ammoniak.

Schon E. Ungar (l. c.) hat die Kohlenhydrate des Holzes nach kurzem Aufschluss mit hochkonzentrierter Salzsäure mit Kupferoxyd-Ammoniak zu extrahieren versucht. Er kam aber dabei zu keinem befriedigendem Ergebnis, weil sich gleichzeitig mit den Kohlenhydraten immer beträchtliche Anteile von Lignin auflösten (Lignocellulosen) und es nicht gelang, als Rückstand ein kohlenhydratfreies Lignin zu gewinnen. Während der Ausführung vorliegender Arbeit konnte nun Th. Lieser[24] zeigen, dass bei den Versuchen E. Ungars nur die Dauer des Salzsäure-Aufschlusses allzukurz bemessen war. Es gelang ihm, kohlenhydratfreies Lignin zu gewinnen, wenn der vorausgehende Aufschluss mit hochkonzentrierter Salzsäure auf eine Mindestdauer von 2 — 2 1/2 Stunden bei 0° ausgedehnt wurde. Solche Lignin-Präparate zeigen minimalen Polysaccharid-Rückstand bei der Behandlung mit Chlordioxyd-Natriumsulfit, können also als praktisch kohlenhydratfrei bezeichnet werden. Durch einen Methoxylgehalt von über 15% ist die Reinheit dieser Präparate erwiesen.

Es war nun für vorliegende Arbeit von Interesse, die Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak auch auf kohlenhydrathaltiges Lignin anzuwenden, um es von Kohlenhydraten zu reinigen. Es hat sich dabei gezeigt, dass eine solche Reinigung durchaus möglich ist und sich als präparative Methode empfiehlt.

Zu diesem Versuch wurde Präparat 1 a verwendet, welches nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren 18,3% Kohlenhydrate enthält. Durch einmalige Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak verlor das Präparat 24,6% seines Gewichtes und gleichzeitig trat eine Erhöhung des Methoxylgehaltes von 12,2% auf 15,4% ein. Die Prüfung des extrahierten Präparates (Nr. 17) auf Kohlenhydrate mit der Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode ergab einen

[24] Privatmitteilung.

Gehalt von nur mehr 0,24% Kohlenhydraten. Es ist dadurch gezeigt, dass man auf diese Weise ein kohlenhydratfreies Lignin erhalten kann. Dass dieses Lignin nicht etwa durch Oxydation verändert oder durch Ammoniak angegriffen ist, beweist sein hoher Methoxylgehalt und seine leichte Methylierbarkeit. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, werden durch Kupferoxyd-Ammoniak dieselben Kohlenhydrate aus dem Lignin herausgelöst, die beim Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren in Substanz zurückbleiben. Unvermeidlich ist, dass mit den Kohlenhydraten etwas Lignin in Lösung geht. Die Methode ist daher für analytische Zwecke nicht geeignet.

Nähere Untersuchung des Kohlenhydrat-Anteiles von Lignin-Präparaten.

Diese nähere Untersuchung wurde ausgeführt mit den Polysacchariden, die auf drei verschiedenen Wegen aus kohlenhydratreichen Lignin-Präparaten erhalten wurden. Verwendet wurden einmal die nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren aus Präparat 1 a und nach dem Chlordioxyd-Aceton-Verfahren aus den Präparaten 5 und 6 gewonnenen Rückstände, ferner die aus dem Kupferoxyd-Ammoniak-Extrakt von Präparat 17 mit Säure wieder ausgefällten Polysaccharide.

Die Prüfung der Frage, ob die nach diesen drei Methoden isolierten Kohlenhydrate aus denselben einfachen Zuckern aufgebaut sind, war von Interesse. Insbesondere bestand bei dem Chlordioxyd-Aceton-Verfahren, welches ja auch eventuell entstehende wasserlösliche Kohlenhydrate erfasst, die Möglichkeit, dass Galaktose anwesend war.*

Zu diesem Zwecke wurden die erhaltenen Kohlenhydrat-Rückstände nach der Methode von E. Schmidt, F. Trefz und H. Schnegg[25] mit Schwefelsäure hydrolysiert und selektiv vergoren. E. Schmidt hat festgestellt, dass Saccharomyces cerevisiae Glycose, Fruktose,

---

[25] B. **59**, 2640 (1926).

* was darauf hindeuten würde, dass auch Hemicellulosen der Inkruste (H_J) an der Zusammensetzung solcher kohlenhydrathaltiger Lignine beteiligt sind.

Mannose und Galaktose quantitativ vergärt, dass dagegen Schizosaccharomyces Pombe nur die ersteren drei Hexosen vergärt, nicht aber Galaktose. Die Methode gestattet also die Prüfung auf Anwesenheit von Galaktose in einem Zuckergemisch.

Es hat sich nun gezeigt, dass in den nach den drei obigen Methoden erhaltenen Kohlenhydrat-Rückständen Galaktose nicht enthalten war. Weiter ergab sich, dass diese Rückstände je nach der Art der Abscheidung einen recht unterschiedlichen Reingehalt aufwiesen.

Die mit Chlordioxyd-Natriumsulfit isolierten Polysaccharide des Präparates 1a waren zu 75 %, die nach dem Chlordioxyd-Aceton-Verfahren isolierten der Präparate 5 und 6 zu 72 % bzw. nur zu 50,3 % vergärbar. Dass speziell bei Präparat 6 die Vergärbarkeit eine beträchtlich geringere war, kommt daher, dass diese Polysaccharide infolge nicht ganz ausreichender Chlordioxyd-Behandlung noch grössere Mengen Lignin enthielten, was schon aus ihrer dunkelgelben bis hellbraunen Farbe hervorging.

Die aus dem Kupferoxyd-Ammoniak-Extrakt von Präparat 17 ausgefällten Polysaccharide wurden zu 85 % vergoren und lieferten bei der Hydrolyse, wie die Vergärung zeigte, dieselben einfachen Zucker, bzw. ebenso keine Galaktose wie die nach den beiden anderen Methoden erhaltenen Polysaccharide.

Es ist damit der Beweis geliefert, dass die Kohlenhydrat-Anteile unvollständig aufgeschlossener Lignin-Präparate keinesfalls aus sogenannten Hemicellulosen der Inkruste (H_J) bestehen oder solche enthalten, sondern vielmehr der Skelettsubstanz angehören und offenbar lediglich unvollständig abgebaute Cellulose darstellen.

Anhang.

Methylierung von Salzsäure-Lignin.

Die Methylierung von Salzsäure-Lignin wurde schon von verschiedenen Forschern untersucht.

E. Heuser, R. Schmitt und L. Gunkel[26] haben das Lignin in alkalischem Medium mit Dimethylsulfat behandelt. Sie kamen so nach sechsmaliger Methylierung von 14,6% Methoxyl des Ausgangsmaterials auf 26,3% Methoxyl. H. Urban[27] konnte aus seinem mit Salzsäure-Phosphorsäure hergestellten Lignin (15,4% Methoxyl) mit Dimethylsulfat ein Produkt mit 32,4% Methoxyl gewinnen.

In vorliegender Arbeit wurde ein kohlenhydrathaltiges Lignin (Präparat 1a 18,3% Kohlenhydrate und 12,2% Methoxyl) mit Dimethylsulfat in alkalischer Suspension methyliert. Es gelang bei der zweiten Methylierung mit 1 Mol Dimethylsulfat den Methoxylgehalt auf 30,8% zu steigern, während die Anwendung von $^1/_2$ Mol Dimethylsulfat bei einmaliger Behandlung oder von $^1/_4$ Mol bei zweimaliger Behandlung nur zu 28,2% Methoxyl führte. Dieser Versuch zeigt, dass die Methylierbarkeit keinen Beweis dafür liefern kann, dass ein Lignin-Präparat frei von Kohlenhydraten ist. Es ist dies auch zu erwarten, da bekanntlich auch Cellulose bis zu einem Methoxylgehalt von 44,7%[28] methylierbar ist. Nun ist aber doch, wie schon früher erwähnt, die Methylierbarkeit eines kohlenhydratfreien Lignins ein Kriterium, für dessen Unangegriffenheit, denn sie zeigt, dass die dem Lignin selbst zukommenden phenolischen und alkoholischen Hydroxylgruppen noch vorhanden und nicht durch Zersetzungsvorgänge, wie sie z. B. durch sehr lange Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure eintreten, verschlossen worden sind. Es war von Interesse, die Methylierbarkeit eines mit Kupferoxyd-Ammoniak von Kohlenhydraten befreiten

[26] Cell **2** 82 (1921).
[27] Cell **7** 73 (1927).
[28] H. Urban (l. c.).

Lignins zu prüfen, um festzustellen, ob durch diese Behandlung etwa eine Veränderung durch Oxydation hervorgerufen wird. Ein Versuch mit Präparat 17 zeigte, dass die Methylierbarkeit bei diesem mit Kupferoxyd-Ammoniak behandelten Lignin voll erhalten geblieben ist, indem schon bei zweimaliger Methylierung der hohe Methoxylgehalt von 28,5 % erreicht werden konnte.

Oxydation von Lignin.

Eine besonders hervortretende Eigenschaft des Lignins ist seine grosse Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel. An gut definierten Oxydationsprodukten sind aber bisher nur solche weitgehenden Abbaus isoliert worden, welche über die Konstitution so gut wie gar nichts aussagen.

F. König[29] hat Salzsäure-Lignin in wässeriger Lösung und in Eisessiglösung ozonisiert und erhielt in der Hauptsache Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure. Verschiedentlich ist die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung untersucht worden. Auch hier wird das Lignin bei genügend langer Einwirkung weitgehend abgebaut.

F. König[30] erhielt mit Perhydrol Oxalsäure. J. König und E. Rump[31] erhielten mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ammoniak nur Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäure. Bei der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konzentration bekamen E. Heuser, A. Rösch und L. Gunkel[32] nur Oxalsäure. Die Einwirkung von wässeriger Chlordioxyd-Lösung auf Lignin stellt ebenfalls eine Oxydation in schwachsaurer Lösung dar. Es wurden Ameisensäure, Oxalsäure und Maleinsäure festgestellt.[33] Auch mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung wurde die Oxydation von Lignin mehrfach untersucht. Auch sie führt nur zu Essigsäure und Oxalsäure. Die Ergebnisse

---

[29] Cell **2** 105, 117 (1921).

[30] Cell **2** 105, (1921).

[31] Z. N. G. **28** 177, (1914).

[32] Cell **2** 13 (1921).

[33] E. Schmidt, Haag und Sperling B **58** 1394 (1925). W. Fuchs und E. Honsig B **59** 2850 (1926).

blieben dieselben, als methyliertes Salzsäure-Lignin verwendet wurde.[34]

Bei allen diesen Versuchen wurden also als Oxydationsprodukte meist nur einfache aliphatische Säuren gefunden.

Produkte anderer Art wurden nur von F. Fischer, H. Schrader und W. Treibs[35] mit ihrer Methode der Druckoxydation in alkalischer Lösung festgestellt. Diese Methode gründet sich auf die Beobachtung von H. Schrader,[36] dass Lignin in Gegenwart von Alkali kräftig Sauerstoff aufnimmt, wobei alkalilösliche Stoffe entstehen. Sie untersuchten ein nach R. Willstätter hergestelltes Lignin und erhielten je nach den Bedingungen vorwiegend Huminsäure (6 Std. 200°) oder Produkte aromatischer Natur (40 Std. 300°), überwiegend Benzolcarbonsäuren neben einfachen aliphatischen Säuren. Das Auftreten von Benzolcarbonsäuren ist charakteristisch für das Lignin, da aus Cellulose bei der Druckoxydation nur einfache aliphatische Säuren entstehen.[37]

Wenn man Chlor bei Anwesenheit von Wasser auf ligninhaltige Substanzen einwirken lässt, so entsteht ein chloriertes Produkt unaufgeklärter Konstitution „Chlorlignon" genannt.[38] Bei der Reaktion hat das Chlor nicht nur substituierend, sondern auch oxydierend gewirkt.

In vorliegender Arbeit wurde nun versucht, Lignin (Präparat 1a) und in jeweils gleichartig ausgeführten Parallelversuchen methyliertes Lignin (Präparat 18) mit Natriumhypochlorit-Lösung zu oxydieren. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Ge-

---

[34] E. Heuser und S. Samuelson Cell **3** 78 (1922).

[35] Abh. Kohle **5** 200, 221 (1920). F. Fischer, H. Schrader und A. Friedrich Abh. Kohle **6** 1 (1923).

[36] Abh. Kohle **6** 27 (1923).

[37] Die hohe Temperatur lässt es möglich erscheinen, dass die gefundenen Benzolcarbonsäuren secundär über Lignin-Humin oder Lignin-Kohle entstanden sind. Würde im Lignin ein beispielsweise Mellithsäure, die u. a. ebenfalls von den genannten Autoren gefunden wurde, liefernder Komplex wirklich vorgebildet sein, so wäre nicht einzusehen, warum deren sehr beständige Struktur nicht auch durch Oxydation von Lignin etwa mit Salpetersäure entstehen sollte.

[38] R. Cell. **1** 95, 102 (1893). Vgl. E. Heuser und Sieber Z. Ang. **26** 801 (1913).

winnung ätherlöslicher, saurer Oxydationsprodukte öligen Charakters gerichtet, die bei Vorversuchen in kleiner Menge zu beobachten waren. Insbesondere sollte festgestellt werden, ob die Methylierung in dieser Richtung einen begünstigenden Einfluss auf den Oxydationsverlauf ausübt. Der leitende Gedanke war dabei, dass die Methylierung eine Schutzwirkung auf den allgemein als Bestand des Lignins angenommenen phenolischen Komplex ausüben könnte.

Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung.

Die Oxydation wurde hier in zwei Stufen durchgeführt, deren erste, als „Anoxydation" bezeichnete, nur die Überführung des Lignins in alkalilösliche Form, die zweite, als „Weiteroxydation" bezeichnete, den eigentlichen Abbau bewerkstelligen sollte. Bei diesen Versuchen wurden vier Rückstände erhalten:

Rückstand a ist der bei der Anoxydation in Wasser unlöslich gebliebene, alkalilöslich gewordene Anteil.

Rückstand b ist der aus dem Filtrat der Anoxydation durch Ausschütteln mit Äther isolierbare Anteil.

Rückstand c ist der bei der Weiteroxydation nach dem Ansäuern in Wasser und Äther unlöslich gebliebene Anteil.

Rückstand d ist der aus dem Reaktionsgemisch der Weiteroxydation durch Ausschütteln mit Äther isolierbare Anteil.

Die Oxydation mit Natriumhypochlorit-Lösung wird durch folgende Tabelle II veranschaulicht:

Tabelle II.

Reihe	Ausgangs-Material	Bezeichnung des Oxydationsprodukts.	Ausbeuten an Oxydationsprodukten in %			
			Lignin in saurer Lösg. anoxydiert 2 f. Menge akt. Cl.		Rückstand in alkalischer Lösg. weiteroxydiert mit der	
					8 f. Menge akt. Chlor	2 f. Menge akt. Chlor
	Versuch		I	II	I	II
	Katalysator		Nickel	Cobalt	ohne	ohne
A	nicht methyl. Lignin	unlösl. Rückstand	a 55	a 44	c 11,5	a 11,5
		ätherlösl.	b 16	a —	d 7	d 1,5
	Versuch		I	II	I	II
B	methyliertes Lignin	unlösl. Rückstand	a 90	a 75	c 16,5	c 3
		ätherlösl.	b —	b 4,5	d 17,5	d 6,5
	Versuch		III	IV	III	IV
			in alkal. Lösg. anoxyd.			
B	methyliertes Lignin	unlösl. Rückstand	a 88,5 (ohne Ni)	a 80	c 34	c —
		ätherlösl.	b 2,5	b 3	d 13	d —

Es ergibt sich demnach folgendes Bild für die Anoxydation. Beim methylierten Lignin wurde einmal in saurer, ein andermal in alkalischer Lösung anoxydiert. Beide Male mit Cobalt als Katalysator. Es wurden in beiden Fällen annähernd gleich grosse unlösliche Rückstände a erhalten, 75 % bzw. 80 %. Bei Anwendung von Nickel bei saurer und ohne Nickel bei alkalischer Anoxydation wurden ebenfalls fast gleiche Rückstände a, nämlich 90 % bzw. 88,5 % erhalten. Die ätherlöslichen Rückstände b waren sowohl bei saurer wie alkalischer Anoxydation ungefähr gleich gross, 2,5 % bis 4,5 %.

Die Rückstände der Anoxydation waren stark chlorhaltig (in einem Falle 21,7 %). Unter denselben Bedingungen wurde das

methylierte Lignin viel langsamer angegriffen als das nichtmethylierte. Rückstand a 90% bzw. 75% gegen 55% bzw. 44%. Die Menge des aus dem Filtrat der Anoxydation gewonnenen ätherlöslichen Rückstandes b (brauner, zum grössten Teil in Wasser löslicher Sirup) betrug beim methylierten Lignin nur etwa $^1/_4$ der des nichtmethylierten Lignins 4,5% gegen 16%. Bei der Anoxydation wurden als Katalysatoren Nickel- und Cobaltsalz verwendet. Es zeigte sich, dass mit Cobalt ein rascherer Angriff des Lignins stattfindet als mit Nickel: Rückstände a 44% bzw. 75% gegen 55% bzw. 90%.

Die Weiteroxydation ergab folgendes Bild:

Die ätherunlöslichen Rückstände c (gelbliche Flocken) betrugen bei Anwendung der 2-fachen Menge aktiven Chlors beim nichtmethylierten Lignin 11,5%, beim methylierten nur 3%. Bei Anwendung der 8-fachen Menge aktiven Chlors 11,5% gegen 16,5%.

Die ätherlöslichen Rückstände d ergaben

bei Anwendung der 2-fachen Menge aktiven Chlors beim nichtmethylierten Lignin 1,5%, beim methylierten Lignin 6,5%. Bei der 8-fachen Menge aktiven Chlors sind die entsprechenden Daten 7% gegen 17,5%.

Es zeigte sich also, dass die Anwendung der 8-fachen Menge an aktivem Chlor, also sehr kräftige Oxydation, eine höhere Ausbeute an ätherlöslichen und ätherunlöslichen Produkten ergibt als die Anwendung der 2-fachen Menge Chlor.

Dass die Art der Anoxydation, ob sauer oder alkalisch, bei der Weiteroxydation sich bemerkbar macht, zeigte sich beim methylierten Lignin. Die saure Anoxydation lieferte einen ätherunlöslichen Rückstand c von 16,5%, einen ätherlöslichen d von 17,5%. Die alkalische Anoxydation dagegen lieferte den Rückstand c mit 34%, den Rückstand d mit 13%.

Die höchsten Ausbeuten an sämtlichen vier Produkten a, b, c und d bekommt man mit methyliertem Lignin. Zur Gewinnung von Rückstand c (ätherunlösliches Produkt) oxydiert man am besten in alkalischer Lösung ohne Katalysator an. Zur Ge-

winnung der anderen Produkte in saurer Lösung mit Nickel als Katalysator.

Das erhaltene ätherlösliche Produkt d wurde nicht weiter untersucht. Diese Studien sollte nur dazu dienen, zu untersuchen, ob bei Oxydationsversuchen des Lignins das methylierte Produkt einen Vorteil bietet. Es hat sich herausgestellt, dass dies sehr wohl der Fall ist. Dies gilt natürlich nur für die Anwendung von Natriumhypochlorit als Oxydationsmittel.

Untersuchung von „Primär-Lignin" auf seine Esternatur.

Das durch Hydrolyse von entharztem und entgummiertem Fichtenholz mit 17-prozentiger Salzsäure und anschliessende Extraktion mit Alkohol gewonnene „Primär-Lignin" von A. Friedrich und F. Diwald[39] unterscheidet sich von allen andern durch Aufschluss des Holzes mit Säuren hergestellten Lignin-Präparaten durch seine helle Farbe, seine Löslichkeit in Natronlauge und verschiedenen organischen Lösungsmitteln und besonders durch seinen hohen Methoxylgehalt von rund 21%. Die andern Lignin-Präparate sind braungelb bis dunkelbraun, unlöslich in diesen Lösungsmitteln und haben einen Methoxylgehalt von 12—16%. K. Kürschner (Chemie der Ligninkörper Seite 34): 12,1% E. Ungar (l. c.): 15,2%, H. Urban (l. c.): 15,4%, vorliegende Arbeit: 15,5%.

Durch Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure wird das Primär-Lignin braun und in allen Lösungsmitteln ausser Natronlauge unlöslich. Gleichzeitig sinkt der Methoxylgehalt von 20,9% auf 16,8%. Durch diese Behandlung werden also aus dem Lignin Methoxylgruppen abgespalten.

Schon der hohe Methoxylgehalt und auch die Löslichkeit in indifferenten Mitteln liessen vermuten, dass das „Primär-Lignin" seinen Namen nicht verdiene, und es lag nahe, eine Veresterung des genuinen Lignins beim Auskochen des salzsäurefeuchten Holzes mit Alkohol anzunehmen. Diese Vermutung wird durch zwei Versuche vorliegender Arbeit bestätigt.

[39] M 46 31 (1925).

Wenn man Salzsäure-Lignin (Präparat 1 a) mit 5-prozentiger alkoholischer Salzsäure zuerst lange Zeit bei Zimmertemperatur stehen liess, dann noch kurz erwärmte, so lieferte die Lösung nach dem Einengen und Versetzen mit Wasser einen braunen Niederschlag in einer Ausbeute von 7 %. Derselbe erwies sich durch seine Löslichkeit in Alkohol, Aceton, Eisessig und Natronlauge als „Primär-Lignin".

Bei einem zweiten Versuch wurde dasselbe Salzsäure-Lignin mit der 30-fachen Menge 5-prozentiger Natronlauge 48 Stunden behandelt, gewaschen und getrocknet. Dann wurde es mit 17-prozentiger Salzsäure durchfeuchtet, mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Es fiel ein hellbrauner Niederschlag (5 %) aus, der sich durch seine Löslichkeit wieder als „Primär-Lignin" erwies. Mit dem unlöslich gebliebenen Rückstand wurde dieselbe Behandlung wiederholt.

Aus dem Salzsäure-Lignin hatten sich also 11 % Primär-Lignin gebildet.

In Übereinstimmung mit den Versuchen vorliegender Arbeit haben inzwischen auch E. Hägglund und T. Rosenqvist[40] festgestellt, dass im Primär-Lignin ein „Acetalisierungsprodukt", Veresterung des natürlichen Lignins, vorliegt. Auch A. Friedrich[41] selbst hat in neuester Zeit diese Befunde bestätigt. Ebenso O. Routala und J. Sevon.[42]

---

[40] Bio. Z. **179**, 376 (1926).
[41] Z. physiol. Ch. **168**, 50 (1927).
[42] Cell **8** 115 (1927).

Experimenteller Teil.

Vergleichende Vorversuche über die Entharzung von Fichtenholz mit Wasser-Aceton[1] und Benzol-Alkohol[2].

Versuch I.

30 g Holz (lufttrocken) mit Wasser und Aceton extrahiert lieferten bei der nochmaligen 6-stündigen Extraktion mit 0,7 l Aceton in der Hitze einen dunkelbraunen Rückstand von 0,09 g = 0,3 %.

Versuch II.

30 g Holz (lufttrocken) mit 0,8 l Alkohol-Benzol-Gemisch (1:1) 8 Stunden in der Hitze extrahiert, lieferten bei der Wiederholung der Extraktion unter denselben Bedingungen einen hellbraunen Rückstand von 0,06 g = 0,2 %.

Versuch III.

30 g Holz (lufttrocken) mit Wasser und Aceton behandelt, lieferten mit 0,8 l Alkohol-Benzol-Gemisch (1:1) 6 Stunden erhitzt einen braunen Rückstand von 0,02 g = 0,07 %.

Versuch IV.

30 g Holz (lufttrocken) mit 0,8 l Alkohol-Benzol-Gemisch (1:1) 8 Stunden in der Hitze extrahiert, gaben nochmals mit 0,7 l Aceton 7 Stunden in der Hitze behandelt, einen braunen Rückstand von 0,006 g = 0,02 %.

Reinigung von Fichtenholz.

Es wurden zwei Arten von Fichtenholzsägmehl, welches durch ein Sieb von 110 Maschen pro qcm gesiebt war, verwendet. Holz A war nicht astfrei, Holz B dagegen war astfrei.

---

[1] E. Ungar Diss. Zürich 1914, 35

[2] A. Friedrich u. F. Diwald M **46**, 31 (1925).

Die Gesamtmenge der beiden lufttrockenen Holzarten wurde entharzt, ein grösserer Teil ausserdem noch entgummiert. Bei der Sorte B wurde die Reinigung quantitativ verfolgt.

Hygroskopische Feuchtigkeits- und Aschebestimmung des Holzes B.

Bei 105° konstant getrocknet verloren 3,569 g Substanz 0,388 g, Wasser und hinterliessen beim Verbrennen 0,012 g Asche. Gef. Wasser 10,87 Asche 0,38.

100 g lufttrockenes Holz enthielten also 88,75% wasser- und aschefreies Material.

Die Entharzung erfolgte nach E. Ungar (l. c) durch Auslaugen mit Wasser, 80 und 90-prozentigem Aceton in der Kälte. Da nach wurde das Holz bei 60° getrocknet.

Angewandt: 960 g lufttrockenes Holz entsprechend 853 g Holz (wasser- und aschefrei).

Erhalten: 837 g entharztes Holz (wasser- und aschefrei). Es wurden also bei dieser Behandlung 16 g = 1,9% Harze extrahiert.

Die Entgummierung wurde vorgenommen nach A. Friedrich und F. Diwald (l. c) mit der dreissigfachen Menge 5-prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Behandlung wurde vier Mal je 48 Stunden ausgeführt. Das entgummierte Holz wurde bei 60° getrocknet.

Angewandt: 263 g entharztes Holz (wasser- und aschefrei).

Erhalten: 230 g entgummiertes Holz (wasser- und aschefrei). Somit beträgt der Verlust durch Entgummierung 33 g = 12,5% auf entharztes Holz (wasser- und aschefrei) bezogen.

Darstellung verschiedener Salzsäure-Lignin-Präparate.

Bei der Darstellung der folgenden Präparate beziehen sich die Angaben der Ausbeuten auf wasser- und aschefreies Lignin und wasser- und aschefreies Holz.

Verwendet wurde bei den Präparaten 1, 1a, 2, 3 und 4 entharztes und entgummiertes, bei 60° getrocknetes Holz A. Die Darstellung

erfolgte nach der Angabe von R. Willstätter und L. Kalb[3], die bei den Versuchen 1, 1a und 3 in der Weise abgeändert wurde, dass die Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure auf 2 Stunden abgekürzt wurde. Die besagte Vorschrift lautet:

„200 g Fichtenholzsägmehl werden mit 4 l Salzsäure 1,21 bei Zimmertemperatur 4 Stunden behandelt, dann allmählich mit 1300 g Eis versetzt, nach 18 Stunden mit 1300 ccm Wasser verdünnt und über Baumwollstoff abfiltriert. Das Lignin wird zuerst mit verdünnter Salzsäure 1:1, dann reichlich mit Wasser gewaschen mit 8 l Wasser unter Neutralisation der Flüssigkeit mit Soda wiederholt aufgekocht bis kein Chlor mehr nachzuweisen ist. Hellbraunes Präparat, welches noch etwas Chlor und 1,3% Asche enthält."

Präparat 1 und 2 wurden gleichzeitig dargestellt.

Präparat 1.

Angewandt: 37 g Holz (wasser- und aschefrei).

Ausbeute: 11,5 g = 30,7% auf entgummiertes bezw. 26,8% auf nur entharztes Holz bezogen. Aschengehalt 0,8%.

Präparat 2.

Die Behandlung mit der hochkonzentrierten Salzsäure dauerte hier 4 Stunden. Aus 37 g Holz wurden erhalten 11,1 g = 29,7% auf entgummiertes bzw. 26,0% auf nur entharztes Holz bezogen. Aschengehalt 0,5%, Farbe braungelb.

Präparat 1a.

Es wurde wie bei Präparat 1 gearbeitet.

Aschebestimmung:

2,1167 g Substanz : 0,0001 g Asche.

gef. Asche 0,47.

Chlorbestimmung:

0,4404 g Substanz (wasser- und aschefrei) 0,005 g Ag Cl.

gef. Cl 0,31.

Methoxylbestimmung:

0,2008 g Substanz (wasser- und aschefrei) 0,1861 g Ag J.

gef. OCH_3 12,23.

---

[3] B 55 2460 (1922).

Präparat 3.

Angewandt: 37 g Holz (wasser- und aschefrei).
Ausbeute: 11,8 g = 31,5 % auf entgummiertes bzw. 27,6 % auf nur entharztes Holz bezogen. Aschengehalt 0,7 %, Farbe braungelb.

Präparat 4.

Angewandt: 37 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure: 4 Stunden.
Ausbeute: 11,0 g = 29,4 % auf entgummiertes bzw. 25,7 % auf nur entharztes Holz bezogen. Aschengehalt 0,3 %, Farbe braungelb.

Präparat 5.

Die in zwei parallelen Versuchen hergestellten Präparaten 5 und 6 stammen aus entharztem und entgummiertem, bei 60° getrocknetem Holz B.
Angewandt: 47 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure: 2 Stunden.
Ausbeute: 14,6 g = 31,1 % auf entgummiertes bzw. 27,2 % auf entharztes Holz bezogen. Aschengehalt 1,5 %, Farbe braungelb.

Präparat 6.

Angewandt: 47 g Holz (wasser und aschefrei).
Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure: 4 Stunden.
Ausbeute: 14,9 g = 31,7 % auf entgummiertes bzw. 27,7 % auf nur entharztes Holz bezogen. Aschengehalt 0,8 %, Farbe braungelb.

Präparat 7.

Die Präparate 7, 8 und 9 waren Parallelversuche. Verwendet wurde nur entharztes, bei 60° getrocknetes Holz B.
Angewandt: 44 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure: 2 Stunden.
Ausbeute: 13,11 g = 29,9 % bezogen auf nur entharztes Holz.
Aschengehalt: 1,3 %, Farbe braungelb.

Präparat 8.

Angewandt: 44 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure: 4 Stunden.
Ausbeute: 12,2 g = 27,8 % auf entharztes Holz bezogen.
Aschengehalt: 1,0 %, Farbe rötlichbraun.

Präparat 9.

Angewandt: 92 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure: 2 Stunden.
Ausbeute: 27,7 g = 30,1 % auf entharztes Holz bezogen.
Aschengehalt: 1,1 %, Farbe gelbbraun.

Bei den Präparaten 10 — 13a wurde nur entharztes, lufttrockenes Holz B verwendet. Die angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die in allen Fällen 4-stündige Einwirkungsdauer der hochkonzentrierten Salzsäure und auf die darauffolgende successive Verdünnung.

Präparat 10.

Angewandt: 20 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure bei 0° bis —5°.
Verdünnung bei ca. 0°.
Der Versuch konnte wegen der hohen Viscosität der Lösung nicht aufgearbeitet werden.

Präparat 11.

Angewandt: 18 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure bei 0° bis —5°.
Verdünnung bei Zimmertemperatur (17 — 20°).
Ausbeute: 5,2 g = 29,0 % auf entharztes Holz bezogen.
Aschengehalt: 0,87 %, Farbe rötlichbraun.

Präparat 12.

Angewandt: 18 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure bei 9°.
Verdünnung bei Zimmertemperatur.
Ausbeute: 4,9 g = 27,2 % auf entharztes Holz bezogen.
Aschengehalt: 0,74 %, Farbe rötlichbraun.

Präparat 13.

Angewandt: 18 g Holz (wasser- und aschefrei).
Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure bei 16°.
Verdünnung bei Zimmertemperatur.
Ausbeute: 4,8 g = 26,6 % auf entharztes Holz bezogen.
Aschengehalt: 0,39 %, Farbe rötlichbraun.

Präparat 13a.

Angewandt: 18 g Holz (wasser- und aschefrei).

Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure bei 16°, Verdünnung bei Zimmertemperatur (18—20°).

Ausbeute: 4.7 g = 26,5% auf nur entharztes Holz bezogen.

Aschengehalt: 0,38%, Farbe hellbraun.

Methoxylbestimmung: 0,1763 g Sbst. (aschefrei) 0,2068 g AgJ

gef. OCH_3 15,5.

Präparat 14.

5 g Lignin (Präparat 1a) wurden nochmals 2 Std. mit 125 ccm Salzsäure 1,21 behandelt, dann weiter wie üblich aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 3,85 g = 23,6% auf entgummiertes bzw. 20,7% auf nur entharztes Holz bezogen. Durch diese zweite Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure verlor das Lignin also 23% seines Gewichtes. Der Kohlenhydratgehalt des ursprünglichen Präparates (18,3%) nach der Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode bestimmt, fiel gleichzeitig auf 0,9%.

Präparat 15.

Die Darstellung dieses Präparates erfolgte durch dreimal je 24-stündige Behandlung von nur entharztem Holz mit der 20-fachen Menge hochkonzentrierter Salzsäure bei Zimmertemperatur.

Präparat 16.

Dieses Präparat ist ein Salzsäure-Phosphorsäure-Lignin, dargestellt nach H. Urban.[4]

30 g Fichtenholzsägemehl, mit Aceton nach E. Ungar (l. c.) entharzt und nach A. Friedrich und F. Diwald (l. c.) entgummiert, wurden mit einem Gemisch von 1350 ccm Salzsäure 1,18 und 450 ccm Phosphorsäure 1,7 67 Std. bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde durch ein Molltuch filtriert und mit Salzsäure-Phosphorsäure, konzentrierter Salzsäure, verdünnter Salzsäure, viel Wasser, verdünntem Ammoniak und wiederum mit Wasser gewaschen bis das Filtrat neutral reagierte. Das erhaltene Lignin war braun. Die Ausbeute betrug 8,8 g = 29,5% auf entgummiertes Holz bezogen.

[4] Cell. **7** 73 (1926). Vgl. K. Freudenberg und M. Harder. B. **60** 581 (1927).

Aschengehalt: 0,32%.
Methoxylbestimmung: 0,1852 g Sbst. (aschefrei) 0,2135 g AgJ
gef. OCH_3 25,4.

Bestimmung des Kohlenhydrat-Gehaltes durch Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure und nachfolgende Gesamtzucker-Bestimmung nach Bertrand.

Das Lignin wurde mit hochkonzentrierter Salzsäure 1,21 bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde mit der etwa 50-fachen Menge Wasser verdünnt und die Flüssigkeit mit fester Soda neutralisiert. Der Ligninrückstand wurde abfiltriert und gewaschen. Waschwasser und Filtrat wurden vereinigt und auf 500 ccm gebracht. Davon wurde ein bestimmter Teil mit Fehlingscher Lösung 5—10 Minuten erhitzt. Das entstandene Kupferoxydul wurde abfiltriert und in einer Ammoniumferrisulfat-Schwefelsäure-Lösung gelöst. Die Menge des entstandenen Ferro-Jons wurde durch Titration mit n/10 Kaliumpermanganat ermittelt.

In den folgenden Versuchen wurden auf 1 g Lignin 10 bzw. 30 ccm Salzsäure verwendet. Die Dauer der Hydrolyse betrug in zwei Fällen 40 Stunden, in allen übrigen 48 Stunden. Das Ergebnis der Versuche ist in folgender Tabelle veranschaulicht:

Tabelle III.

Kohlenhydrat-Gehalt von Lignin-Präparaten.

(Behandlung mit Salzsäure und Zuckerbestimmung nach Bertrand.)

Nr.	Einwage g	Menge Salzsäure	Zeit Stunden	$KMnO_4$ ccm	Cu mg	Glycose mg	%
16	2,01	1 : 10	40	5,7	36	18	0,9
1a	1,96	1 : 10	40	101	643	358	18,3
1a	0,983	1 : 10	48	61,3	390	216	22,0
1a	0,970	1 : 30	48	65,5	417	233	24,0
3	0,900	1 : 30	48	9,7	62	31,5	3,5
4	0,936	1 : 30	48	10,8	70	35,6	3,8
5	0,828	1 : 30	48	21,7	138	75	9,0
6	0,934	1 : 30	48	26,2	167	93	10,0
9	1,006	1 : 30	48	70,9	451	250	24,8

Bestimmung des Kohlenhydrat-Gehaltes nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren von E. Schmidt.

Das Lignin wurde in einer braunen Pulverflasche bei Zimmertemperatur und Abschluss von Sonnenlicht unter häufigem Schütteln 2—3 Tage mit der 30—40-fachen Menge etwa 0,6-prozentiger wässeriger Chlordioxydlösung stehen gelassen. Dann wurde vorsichtig dakantiert, mit warmem Wasser aufgerührt und wieder dekantiert. Der Rückstand wurde nun mit der etwa 30-fachen Menge 2-prozentiger Natriumsulfitlösung 1 Stunde bei 60° digeriert. Der abfiltrierte und mit warmem Wasser gewaschene Rückstand wurde wieder mit frischer Chlordioxydlösung angesetzt. Diese abwechselnde Behandlung mit Chlordioxyd- und Natriumsulfit-Lösung wurde solange fortgesetzt bis der Polysaccharid-Rückstand farblos geworden war. Er wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt und bei 100° getrocknet.

Bereitung der wässerigen Chlordioxydlösung.

Die Bereitung erfolgte nach E. Schmidt, E. Geissler, P. Arndt und F. Ihlow[5] durch Erwärmen eines Gemisches von 240 g Kaliumchlorat und 200 g kristallisierter Oxalsäure mit einer abgekühlten Mischung von 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 400 ccm Wasser im Wasserbad bei 60°. Dauer der Reaktion etwa 5 Stunden.

Der Gehalt der Lösung an Chlordioxyd wurde bestimmt durch Titration des aus Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat nach E. Schmidt und E. Graumann.[6]

Das Ergebnis dieser Behandlungsweise bei einigen Lignin-Präparaten ist in folgender Tabelle dargestellt:

---

[5] B **56** 23 (1923).
[6] B **54** 1860 (1921).

Tabelle IV.

Kohlenhydrat-Gehalt von Lignin-Präparaten nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahren.

Nummer des Präparates:	Einwage g	Rückstand g	Rückstand %
1a	0,988	0,181	18,3
3	7,822	0,127	1,6
4	7,721	0,133	1,7
5 I	1,176	0,098	8,3
5 II	2,021	0,176	8,7
6 I	1,208	0,111	9,2
6 II	2,025	0,160	7,9
7 I	1,314	0,012	0,9
7 II	1,890	0,027	1,4
8 I	1,175	0,016	1,3
8 II	1,514	0,027	1,8
8 III	1,930	0,022	1,1
9	3,028	0,675	21,9
11	2,595	0,126	4,9
12	2,253	0,020	0,9
13	2,833	0,000	0,0
13a	2,597	0,009	0,34
14	0,983	0,008	0,9
15	—	—	0,6
16	—	—	0,4
17	1,075	0,003	0,24

Bestimmung des Kohlenhydrat-Gehaltes nach dem Chlordioxyd-Aceton-Verfahren.

Das Lignin-Präparat wurde in einer braunen Pulverflasche bei Zimmertemperatur und Ausschluss von Sonnenlicht unter häufigem

Schütteln mit der etwa 150 — 200 fachen Menge 0,6 prozentiger Chlordioxydlösung 7 Tage stehen gelassen. Dann wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden vereinigt. Der hellgelbe Rückstand wurde bei 60° getrocknet. Durch das Filtrat wurde solange Luft gesaugt, bis der Geruch nach Chlordioxyd verschwunden war. Dann wurde es in Vakuum bei 50° — 60° auf ein kleines Volumen eingeengt und im Faust-Heimschen-Föhnapparat zur Trockene gebracht. Beide Rückstände wurden nun vereinigt und so oft im Wasserbad mit der 25-fachen Menge absolutem Aceton ausgekocht, bis das Lösungsmittel farblos blieb, was nach dreimal je $^1/_2$-stündiger Behandlung der Fall war. Die ungelöst gebliebenen Polysaccharide wurden auf einem gehärteten Filter gesammelt und bei 60° getrocknet. Um die Acetonlösung möglichst trocken zu halten, wurde eine Nutsche verwendet, deren Wandung genügend hoch war, um durch einen Gummistopfen mit Einleitungsrohr für trockene Luft verschlossen werden zu können. (Geeignet erwies sich eine Jenaer Glasnutsche von 7 cm Durchmesser und etwa 8 cm Wandhöhe. Das Glasfilter wurde mit einem gehärteten Filter bedeckt, um Verluste durch Einsaugen von Rückstand in den Glaseinsatz zu vermeiden). Die Lösung wurde mit dem Rückstand auf die Nutsche gegeben und dieselbe sofort verschlossen.

Das Ergebnis dieser Behandlungsweise bei einigen Lignin-Präparaten ist in folgender Tabelle dargestellt.

Tabelle V.

Kohlenhydrat-Gehalt von Lignin-Präparaten
(nach dem Chlordioxyd-Aceton-Verfahren).

Nr.	Substanz g	Rückstand g	Rückstand %
5	2,853	0,480	16,8
6	2,857	0,589	20,6
7	2,820	0,158	5,6
8	2,810	0,126	4,5

Extraktion kohlenhydrathaltiger Lignin-Präparate mit Kupferoxyd-Ammoniak.

In 2 Liter 25prozentiges Ammoniak, das mit Eiswasser gekühlt ist, werden 100 g Kupferkarbonat eingetragen. Man lässt einige Stunden unter öfterem Umschütteln stehen und über Nacht absitzen. Die dekantierte Lösung wird verwendet.

Die Lignin-Präparate werden mit der 20-fachen Menge Kupferoxyd-Ammoniak in einer Pulverflasche mit gut eingeschliffenem Stopfen über Nacht stehen gelassen und noch 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der durch eine Glasnutsche abfiltrierte Rückstand wird mit Kupferoxyd-Ammoniak und Wasser gewaschen. Darauf legt man zur Entfernung noch anhaftender Kupfersalze ein- bis zweimal in sehr verdünnter Salzsäure während einiger Stunden ein. Der kupferfreie Rückstand wird mit Wasser, sehr verdünntem Ammoniak und wieder mit viel Wasser gewaschen und schliesslich bei 60° getrocknet.

Zu dem folgenden Versuch wurde das kohlenhydratreiche Präparat 1a verwendet.

Präparat 17.

5,5 g Lignin nach obiger Vorschrift mit Kupferoxyd-Ammoniak extrahiert, lieferten einen Rückstand von 4,15 g = 75,4 %. Aschengehalt: 0,5 %.

Der Kupferoxyd-Ammoniak-Extrakt wurde vorsichtig unter Kühlung angesäuert. Dabei wurden 18,7 % Polysaccharide (bezogen auf das angewandte Lignin) wieder ausgefällt. Diese Roh-Polysaccharide wurden nun mit Chlordioxyd-Natriumsulfit behandelt. Der erhaltene Rückstand betrug nur 85,1 % ihres ursprünglichen Gewichtes. Der Rest war also durch Kupferoxyd-Ammoniak gelöstes und beim Ansäuern wieder ausgefälltes Lignin.

Bestimmung des Methoxyl-Gehaltes und Methylierung eines mit Kupferoxyd-Ammoniak behandelten Lignin-Präparates.[7]

Zu diesem Versuch wurde Präparat 17 verwendet, das aus Präparat 1a (OCH_3 12,2%) durch Extraktion mit Kupferoxyd-Ammoniak erhalten wurde.

Die Methoxylbestimmung des kohlenhydratfreien Präparates ergab:

0,2301 g Substanz: 0,2687 g AgJ. Gef. OCH_3 15,4.

Die Methylierung dieses Kohlenhydratfreien Lignins wurde nach der Vorschrift von H. Urban (l. c.) jedoch bei einer Temperatur von unter 10° ausgeführt. Nach dreistündiger Methylierung wurde aufgearbeitet und der Methoxylgehalt bestimmt.

0,2040 g Substanz: 0,3720 g AgJ. Gef. OCH_3 24,0.

Nach einmaliger Wiederholung der Methylierung war der Methoxylgehalt:

0,1500 g Substanz: 0,3270 g AgJ. Gef. OCH_3 28,5.

Nähere Untersuchung des Kohlenhydrat-Anteiles von Lignin-Präparaten durch Hydrolyse und Vergärung.[8]

Nach dieser Methode wurden die Polysaccharide, die aus dem Kupferoxyd-Ammoniak-Extrakt eines kohlenhydratreichen Lignins ausgefällt waren, ferner die Polysaccharide, die nach dem Chlordioxyd-Natriumsulfit- bzw. Aceton-Verfahren gewonnen waren, untersucht.

Polysaccharide aus dem Kupferoxyd-Ammoniak-Extrakt von Präparat 17.

Die Polysaccharide wurden nach E. Schmidt, F. Trefz und H. Schnegg[9] mit Schwefelsäure hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde in zwei Hälften geteilt, deren eine mit Saccharomyces

---

[7] u. [8] Diese Untersuchungen wurden gemeinsam mit den Herren Dr. Th. Lieser und Dr. Trefz ausgeführt.

[9] B. **59** 2640 (1926).

cerevisiae (Löwenbräuhefe), die andere selektiv mit Schizosaccharomyces Pombe vergoren wurde. Einwage 0,2670 g. In der ersten Hälfte wurden 0,114 g Glykose entsprechend 85,4%, in der zweiten 0,113 g Glykose entsprechend 84,6% gefunden. Es war also keine Galaktose im Hydrolysat vorhanden.

Polysaccharide der Chlordioxyd Natriumsulfit Behandlung

von Präparat 1a (18,3% rohe Kohlenhydrate.)

Sie wurden in gleicher Weise wie oben auf zweierlei Art vergoren:

Einwage 0,335 g. Gef. 0,247 bzw. 0,254 g Glykose entsprechend (Mittel) 74,8%.

Polysaccharide der Chlordioxyd Aceton Behandlung

von Präparat 5. (16% rohe Kohlenhydrate.)

Einwage 0,2700 g. Unhydrolysierbares 0,068 g (25,2%)

Im Hydrolysat wurden gefunden 0,194 g Glykose entsprechend 72%.

von Präparat 6. (20,6% rohe Kohlenhydrate).

Einwage 0,3420 g. Unhydrolysierbares 0,137 g. (40%)

Im Hydrolysat wurden gefunden 0,172 g Glykose entsprechend 50,3%.

Anhang.

Versuche zur Methylierung von Salzsäure-Lignin.

Die Methylierung wurde ausgeführt in Anlehnung an die Vorschrift von H. Urban.[1] Sie lautet:

„Feuchtes Lignin (trocken 3 g, OCH_3 15,4%) wird mit 100 ccm 45-prozentiger Kalilauge angerieben, turbiniert und tropfenweise mit 100 ccm (130 g = 1 Mol) reinem Dimethylsulfat bei sorgfältiger Kühlung mit Wasser ungefähr in dem Masse versetzt wie das Dimethylsulfat verbraucht wird. Die Temperatur soll 25° nicht überschreiten. Der Vorgang dauert etwa 10 Stunden. In der Operation stieg der Methoxylgehalt auf 31,3%. Die Wiederholung an diesem Methylderivat führte zu 32,4%. Alle Präparate sind sehr hell, werden über Hartfilter abfiltriert, mit heissem Wasser gründlich gewaschen, zuerst bei 90° — 100° und dann im Vakuumexsiccator getrocknet".

Die folgenden Versuche wurden mit Präparat 1 a (OCH_3 12,23%) ausgeführt.

Versuch I.

3 g Lignin wurden mit 100 ccm 45-prozentiger Kalilauge angerieben. Dann wurden 100 ccm (130 g = 1 Mol) reines Dimethylsulfat unter starkem Rühren ganz langsam zutropfen gelassen. Der Vorgang dauerte 9 Stunden bei 20°. Das gut gewaschene und getrocknete Produkt war von braungelber Farbe wie das Ausgangsmaterial und hatte einen Aschengehalt von 0,4%.

Methoxylbestimmung: 0,2902 g Substanz (aschefrei)
0,6430 g AgJ
gef. OCH_3 29,2.

Die Weitermethylierung dieses Produktes unter denselben Bedingungen ergab bei 0,4% Aschengehalt einen Methoxylgehalt von 30,8%.

[1] Cell **7** 73 (1926).

Methoxylbestimmung: 0,1696 g Substanz (aschefrei)
0,3964 g AgJ
gef. OCH_3 30,8.

Versuch II.

3 g Lignin wurden mit 50 ccm (65 g = $^1/_2$ Mol) reinem Dimethylsulfat angerieben und dann in 9 Stunden bei 18° 60 ccm 45-prozentiger Kalilauge zutropfen gelassen. Das braungelbe Produkt enthielt 0,3% Asche und 28,1% OCH_3.

Methoxylbestimmung: 0,2083 g Substanz (aschefrei)
0,4443 g AgJ
gef. OCH_3 28,1.

Versuch III.

Die Methylierung wurde ausgeführt wie in Versuch II, jedoch mit nur $^1/_4$ Mol Dimethylsulfat. Der Aschengehalt betrug 0,3%, der Methoxylgehalt 27,3%.

Methoxylbestimmung: 0,2119 g Substanz (aschefrei)
0,4386 g AgJ
gef. OCH_3 27,3.

Die Weitermethylierung unter denselben Bedingungen ergab: Asche 0,3% OCH_3 28,2%.

Methoxylbestimmung: 0,1996 g Substanz (aschefrei)
0,4262 g AgJ
gef. OCH_3 28,2.

Versuch IV (Präparat 18).

30 g Lignin wurden mit 600 ccm (780 g = 0,6 Mol) technischem Dimethylsulfat angerieben und in 9 Stunden bei 20° 720 ccm 45-prozentiger Kalilauge zutropfen gelassen. Das dunkelgelbe Präparat enthielt 0,2% Asche und 25,4% OCH_3.

Methoxylbestimmung: 0,1871 g Substanz (aschefrei)
0,3598 g AgJ
gef. OCH_3 25,4.

Versuche zur Oxydation von Salzsäure-Lignin.

Als Oxydationsmittel diente Natriumhypochlorit-Lösung mit einem Gehalt von rund 9% an aktivem Chlor. Die Versuche wurden in zwei Reihen durchgeführt und zwar:

Reihe A mit nichtmethyliertem Lignin (Präparat 1a).
Reihe B mit methyliertem Lignin (Präparat 18).

Reihe A. (Nichtmethyliertes Lignin.)

In dieser Reihe wurden zwei Parallelversuche ausgeführt.

In beiden Versuchen wurden 2g Lignin in Wasser suspendiert und soviel Natriumhypochlorit-Lösung zugegeben, dass die auf 500 ccm verdünnte Lösung die zweifache Menge an aktivem Chlor bezogen auf das Gewicht des angewandten Lignins enthielt. Als Katalysatoren waren der Lösung von Versuch I 5 ccm 5-prozentiger Nickelsulfat-Lösung und der Lösung von Versuch II 5 ccm 5-prozentiger Cobaltsulfat-Lösung zugesetzt. Die Versuche wurden im zugestopften Erlenmeyer bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln ausgeführt. Das ausgeschiedene Nickel- bzw. Cobaltoxyd wurde in Versuch I nach 24 Stunden, in Versuch II nach $^1/_2$ Stunde eben in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösungen wurden dann noch 53 bzw. 22 Stunden stehen gelassen. Beide Lösungen wurden nun mit schwefliger Säure bis zum Verschwinden der Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier versetzt.

Die Rückstände wurden abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und bei 60° getrocknet. Sie zeigten starken Chlorgehalt.

Versuch I Rückstand a, braungelb 1,1g = 55%.

Versuch II Rückstand a, dunkelgelb 0,9g = 44%.

(Hier wie bei allen anderen Rückständen beziehen sich die Prozentzahlen auf das angewandte Lignin.)

Die schwachgelben Filtrate wurden nun sodaalkalisch gemacht, stark eingedampft, dann schwach angesäuert und die braunen Lösungen 24 Stunden mit 300 ccm Äther extrahiert. Die eingedampften ätherischen Lösungen ergaben bei Versuch I einen dunkelbraunen, zum grössten Teil in Wasser löslichen Sirup:

Rückstand b: 0,3g = 16%.

Zur Weiteroxydation wurden die beiden Rückstände a in Wasser suspendiert und unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Nun wurde soviel Natriumhypochlorit-Lösung zugegeben, dass die auf 300 ccm verdünnte Lösung bei Versuch I die 8-fache Menge aktives Chlor, bei Versuch II die

2 fache Menge Chlor enthielt. Nach 23 Stunden wurden die beiden Lösungen mit schwefliger Säure bis zum Verschwinden der Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich unter Kühlung mit Äther versetzt. Dabei schied sich ein fester Körper aus (Rückstand c). Dieser war bei

Versuch I grau und betrug 0,23 g = 11,5 % und bei

Versuch II graugrün und betrug 0,23 g = 11,5 %.

Die farblose ätherische Lösung lieferte nach dem Eindampfen in beiden Fällen einen braunen Rückstand d, der bei

Versuch I 0,14 g = 7 % und bei

Versuch II 0,03 g = 1,5 % betrug.

Reihe B. (Methyliertes Lignin.)

In dieser Reihe wurden ebenfalls zwei Parallelversuche ausgeführt, in denen beide Male in saurer Lösung anoxydiert und in alkalischer Lösung weiteroxydiert wurde.

Ausgegangen wurde von 2 g Lignin. Die Ausführung der beiden Versuche war genau dieselbe wie bei Reihe A. Sie ergaben folgende Resultate:

Versuch	I	Rückstand	a	braungelb	1,8 g = 90 %
„	II	„	a	dunkelgelb	1,5 g = 75 %
„	I	„	b	nicht bestimmt	
„	II	„	b	braun	0,1 g = 4,5 %
„	I	„	c	gelblich	0,33 g = 16,5 %
„	II	„	c	graugrün	0,06 g = 3 %
„	I	„	d	braun	0,35 g = 17,5 %
„	II	„	d	braun	0,13 g = 6,5 %

In Rückstand a von Versuch II wurde der Chlorgehalt quantitativ bestimmt.

0,2727 g Substanz 0,2394 g AgJ, gef. Cl 21,7.

In dieser Reihe wurden ferner zwei weitere Parallelversuche ausgeführt, in denen in alkalischer Lösung anoxydiert und in alkalischer Lösung weiteroxydiert wurde.

In beiden Versuchen wurden 2 g Lignin in Wasser suspendiert und soviel Natriumhypochlorit-Lösung zugegeben, dass die auf

500 ccm verdünnte Lösung die 2-fache Menge aktives Chlor auf Lignin bezogen enthielt.

Versuch III enthielt keinen Katalysator,

Versuch IV dagegen 5 ccm 5-prozentiger Cobaltsulfat-Lösung. Beide Lösungen standen ohne Ansäuren 27 Stunden. Sie wurden dann mit schwefliger Säure versetzt bis zum Verschwinden der Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier. Dabei wurde das Cobaltoxyd gelöst. Nach Zugabe von wenig verdünnter Salzsäure wurde abfiltriert.

Bei Versuch III betrug der dunkelgelbe Rückstand a 1,8 g = 88,5%. Er war in Natronlauge leicht löslich.

Bei Versuch IV betrug der hellgelbe Rückstand a 1,6 g = 80%. Er war in Natronlauge unlöslich.

Die farblosen Filtrate wurden sodaalkalisch stark eingedampft, angesäuert und 24 Stunden mit 300 ccm Äther extrahiert. Die eingedampften ätherischen Lösungen lieferten in beiden Fällen einen braunen Rückstand.

Versuch III Rückstand b 0,05 g = 2,5%.
Versuch IV „ b 0,06 g = 3 %.

Die Weiteroxydation wurde nur mit Rückstand a von Versuch III ausgeführt und zwar genau in derselben Weise wie in Versuch I der Reihe A, also mit der 8-fachen Menge aktivem Chlor.

Der hellgelbe Rückstand c betrug 0,7 g = 34%
und der gelbbraune Rückstand d 0,26 g = 13%.

Versuche zur Frage der Esternatur des Primär-Lignins.

Darstellung von Primär-Lignin.

Die Darstellung einschliesslich der Holzreinigung erfolgte nach A. Friedrich und F. Diwald[2].

Das Holz wurde entharzt durch Auskochen mit Alkohol-Benzol-Gemisch 1 : 1 und entgummiert durch viermalige Behandlung

[2] M. 46 31 (1925).

mit der 30-fachen Menge 5-prozentiger Natronlauge je 48 Stunden lang. Das gut gewaschene Holz wurde bei 60° getrocknet und war von hellgelber Farbe.

200 g des in vorstehender Weise gereinigten Holzes wurden mit 200 g Salzsäure (1 Vol. Salzsäure 1,17 + 1 Vol. Wasser) gut verrieben und 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde es mit der 10-fachen Menge 26-prozentigem Alkohol 10 Stunden gekocht. Die dunkelbraune alkoholische Lösung wurde vom Rückstand abfiltriert, auf $^1/_3$ eingeengt und mit der 10-fachen Menge etwas angesäuerten Wassers versetzt. Das hellbraun ausfallende Primär-Lignin wurde dreimal mit 96-prozentigem Alkohol umgefällt und bei 60° getrocknet. Die Ausbeute betrug 4 g hellkakaofarbenes Pulver, das sind auf das entharzte und entgummierte Holz bezogen 2%.

Bei einem andern Versuch ergab sich ohne Umfällen aus Alkohol eine Ausbeute von 4%.

Der Verlust beim Umfällen kommt daher, dass die trübe gelben wässerig-alkoholischen Lösungen auf Zusatz von etwas Salzsäure auch bei längerem Stehen des Primär-Lignins nicht vollständig wieder abscheiden.

Eine nochmalige Hydrolyse des Holzrückstandes der ersten Behandlung ergab nur noch ganz geringe Mengen Primär-Lignin.

Überführung von Salzsäure-Lignin in Primär-Lignin.

Versuch I.

2 g Lignin (Präparat 1a) wurden mit der 20-fachen Menge 5-prozentiger alkoholischer Salzsäure 50 Tage stehen gelassen. Die vorher farblose Lösung färbte sich dabei hellgelb. Dann wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, abfiltriert, die nun dunkelgelbe Lösung auf $^1/_3$ eingeengt und mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt. Der ausfallende braune Niederschlag wurde getrocknet. Ausbeute 0,15 g = 7%. Das Produkt war löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Natronlauge. Es erwies sich damit als „Primär-Lignin“. Der Rückstand war braun, jedoch unlöslich in Natronlauge, Eisessig und Alkohol.

Versuch II.

2 g Lignin (Präparat 1a) wurden mit der 30-fachen Menge 5-prozentiger Natronlauge 48 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde von der braunen Flüssigkeit abgesaugt und der Rückstand (1) mit kaltem Wasser, verdünnter Essigsäure und warmem Wasser gewaschen und bei 60° getrocknet (1,84 g). Jetzt wurde mit derselben Menge 17-prozentiger Salzsäure verrieben, 48 Stunden stehen gelassen und mit der 10-fachen Menge 96-prozentigen Alkohols 9 Stunden gekocht. Dabei blieben ungelöst 1,6 g (Rückstand 2). Das dunkelgelbe Filtrat wurde auf $^1/_3$ eingeengt und mit der 10-fachen Menge angesäuerten Wassers versetzt. Der hellbraune, in einer Ausbeute von 0,1 g = 5 % ausfallende Niederschlag war löslich in Alkohol und Chloroform, bestand also aus „Primär-Lignin".

Rückstand (2) der ersten Behandlung wurde nochmals mit Natronlauge 50 Tage stehen gelassen und von der hellgelben Flüssigkeit abgesaugt. Der braune Rückstand (3) wurde gewaschen, getrocknet (1,5 g) und nun wie oben mit Salzsäure und Alkohol behandelt. Ungelöst blieben 1,3 g (Rückstand 4). Das auf $^1/_3$ eingeengte Filtrat wurde mit der 10-fachen Menge angesäuerten Wassers versetzt. Der ausgefallene Niederschlag war hellbraun. Ausbeute 0,13 g = 6 %. Er war löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. Er erwies sich damit ebenfalls als „Primär-Lignin".

Aus dem Salzsäure-Lignin hatten sich also zusammen 11 % „Primär-Lignin" gebildet.

Über die Oxydation von Carbonsäure-Hydraziden.

Theoretischer Teil.

Vorgeschichte der Oxydation von Säurehydraziden.

Die Oxydation primärer aromatischer Säurehydrazide führt meist unter völliger Abspaltung des Stickstoffes zu den betreffenden Carbonsäuren.

I. $R \cdot CO \cdot NH_2 + 2O = R - COOH + H_2O + N_2$.

Es ist jedoch nicht unbekannt, dass unter bestimmten Bedingungen auch stickstoffhaltige Produkte erhalten werden können. So erhielten Th. Curtius und G. Struve[1] bei der Einwirkung von Jod oder Quecksilberoxyd auf in Alkohol oder Chloroform gelöstes Benzhydrazid N — N' — Dibenzoyl — Hydrazin:

II. $2\,R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + O_2 = R \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R + 2H_2O + N_2$.

Diese Reaktion ist sogar oft verwendbar zur Darstellung symmetrisch-sekundärer Hydrazyide.

Ein weiteres, wie gezeigt werden wird, ebenfalls hierher gehöriges Umwandlungsprodukt des Benzhydrazids ist das Benzalbenzoyl-hydrazin $C_6H_5 - CH = N - NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Th. Curtius[2] erhielt diese Verbindung bei mehrwöchigem Stehen von Benzhydrazid in stark verdünnter wässeriger oder alkoholischer Natronlauge. Die Einwirkung stärkeren Alkalis führte statt dessen zu Benzalazin. $C_6H_5 \cdot CH = N - N = CH \cdot C_6H_5$.

Diese Reaktionen bedeuten den Übergang eines Carbonsäurederivats in ein Aldehydderivat. Sie bieten daher besonderes Interesse, weshalb auch schon Th. Curtius und H. Melsbach[3] ihnen eine längere Untersuchung widmeten. Sie übertrugen die Reaktion auf eine Reihe substituierter Benzhydrazide und erklärten sie in der Weise, dass sich aus 2 Molekülen primärem Hydrazid zunächst unter Abspaltung von Hydrazin das sekundäre Hydrazid

[1] J. pr. (2) **50** 300 (1894).
[2] B **33** 2559 (1900).
[3] J. pr. (2) **81** 501 (1910).

bilden und dann das freigewordene Hydrazin auf das sekundäre Hydrazid reduzierend wirken soll, sodass nacheinander symmetrisches Dibenzoyl-Hydrazin, Benzal-benzoyl-hydrazin und Benzalazin entstehen gemäss dem Schema:

III. a) $\begin{matrix} R\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \\ R\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R\cdot CO\cdot NH \\ R\cdot CO\cdot \dot{N}H \end{matrix} + N_2H_4$

b) $2\begin{matrix} R\cdot CO\cdot NH \\ R\cdot CO\cdot \dot{N}H \end{matrix} + N_2H_4 \rightarrow 2\begin{matrix} R\cdot CO\cdot NH \\ R\cdot CH=\dot{N} \end{matrix} + N_2 + 2H_2O$

c) $2\begin{matrix} R\cdot CO\cdot NH \\ R\cdot CH=\dot{N} \end{matrix} + N_2H_4 \rightarrow 2\begin{matrix} R\cdot CH=N \\ R\cdot CH=\dot{N} \end{matrix} + N_2.$

Als zweite Möglichkeit für die Bildung des Benzalazins ziehen sie statt III c Hydrolyse des Benzal-benzoyl-hydrazins und nachträgliche Bildung des Azins aus dabei entstandenem Aldehyd und Hydrazin in Frage.

$$\begin{matrix} R\cdot CO-NH-N=CH\cdot R \\ HO-HH_2=O \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} R\cdot CHO \\ R\cdot CHO \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N \\ H_2\dot{N} \end{matrix} \longrightarrow R\cdot CH=N-N=CH\cdot R.$$

Bei der obigen Deutung des Gesamtreaktionsverlaufes nach Th. Curtius gemäss III in 3 Stufen kann schon deren erste, die Disproportionierung von primärem Hydrazid unter vorübergehender Abspaltung freien Hydrazins zu sekundärem Hydrazid (a), bei Gegenwart von Natronlauge als wenig wahrscheinlich betrachtet werden. Noch viel mehr gilt dies für die zweite und dritte Stufe (b und c).

Ist schon sonst nirgends ein Fall bekannt, dass Säurehydrazide oder auch Säureamide, Ester oder Säuren selbst durch freies Hydrazin zur Aldehydstufe reduziert werden, so widerspricht jene Annahme schon der Darstellungsmethode der Säurehydrazide durch Erhitzen von Carbonsäuren oder deren Estern mit freiem Hydrazin. Es müssten hierbei die betreffenden Aldehyde bzw. deren Hydrazinverbindungen zum mindesten als Nebenprodukte auftreten, was aber nicht der Fall ist.

A. Darapsky[4] hatte nun die wichtige Beobachtung gemacht, dass das Benzal-benzoyl-hydrazin auch erhalten werden kann durch Oxydation von Benzhydrazid mittels alkalischer Natriumhypochloritlösung. Die Bildung dieses Körpers erklärt er, indem er als Zwischenprodukt Benzaldehyd annimmt, der mit noch unverändertem Hydrazid unter Wasserabspaltung zusammentritt:

IV. $2\ R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + O \rightarrow R \cdot CH = N - NH \cdot CO \cdot R + H_2O + N_2$

a) $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + O \rightarrow R \cdot CHO + H_2O + N_2$

b) $R \cdot CHO + R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \rightarrow R \cdot CH = N \cdot NH \cdot CO \cdot R + H_2O.$

Das Auftreten des Benzaldehyds konnte von A. Darapsky allerdings nicht nachgewiesen werden. Trotzdem bildet diese Reaktion auch den Schlüssel zur Aufklärung der Reaktion von Th. Curtius. Diese Aufklärung war der Zweck der vorliegenden Untersuchung. Sie war umso notwendiger, als das obige, wie schon bemerkt, theoretisch wenig wahrscheinliche Reaktionsschema auch in Lehrbücher übergegangen war, z. B. Richter, Organische Chemie II 277.

Aufklärung der Bildung von Benzal-benzoxyl-hydrazin aus Benzhydrazid.

Curtius und Melsbach betrachteten die oxydative Bildungsweise des Benzal-benzoyl-hydrazins nach A. Darapsky und ihre eigene auf Reduktion durch Hydrazin beruhende Bildungsweise dieses Stoffes als zwei voneinander unabhängige Entstehungsmöglichkeiten. Es war nun wahrscheinlich, dass auch im Falle der Curtius'schen Reaktion eine Oxydation und zwar eine Autoxydation vorliegt. Ich konnte dies in der Tat in sehr einfacher Weise beweisen. Der Versuch von Curtius und Melsbach (l. c.) wurde am Beispiel des p-Brom-benzhydrazids unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen wiederholt, jedoch einerseits unter Luftzutritt, anderseits unter Luftabschluss in Wasserstoffatmosphäre. Im ersten Fall kristallisierte im Laufe einiger

[4] J. pr. (2) **76** 464 (1907) B **40** 3033 (1907).

Wochen etwas mehr als die von Curtius und Melsbach angegebene Menge p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin aus, im zweiten Falle jedoch so gut wie nichts. Liess man aber den zweiten Versuch weiter unter Luftzutritt stehen, so schied sich alsbald auch hier dieser Körper ab. Da der Versuch vollkommen unzweideutig ausfiel, ist wohl die Verallgemeinerung erlaubt und damit auch die Reaktion von Th. Curtius im Sinne von Darapsky (Schema 4 IV) und zwar als Autoxydation zu erklären. Unterstützt wird diese Ansicht noch dadurch, dass die von Curtius und Melsbach vorausgesetzte Reduzierbarkeit des symmetrischen Dibenzoylhydrazins durch freies Hydrazin (III b und c) auf keine Weise festgestellt werden konnte. Um dies aufzuklären, wurde symmetrisches p, p'-Dibrom-dibenzoyl-hydrazin in wässerig-alkoholischer Natronlauge unter Zusatz von Hydrazinhydrat in Wasserstoff-Atmosphäre bei Zimmertemperatur einige Wochen stehen gelassen. Es konnte bei der Aufarbeitung des Versuchs nur unverändertes sekundäres Hydrazid gefunden werden.

Zur Darstellung aromatischer Aldehyde durch Oxydation primärer Säurehydrazide.

Obige Beiträge zur Aufklärung der Reaktion von Curtius bilden eine Teilaufgabe im Rahmen einer grösseren Untersuchung von L. Kalb und O. Gross[5] über die Darstellung von Aldehyden durch Oxydation primärer Säurehydrazide. L. Kalb und O. Gross konnten in dieser Arbeit nicht nur den bisher noch ausstehenden Nachweis führen, dass bei der Oxydation primärer Säurehydrazide tatsächlich Aldehyd auftritt, sondern sie konnten diese Reaktion sogar zu einer zwar nicht allgemein anwendbaren, aber doch in manchen Fällen wertvollen Aldehyd-Darstellungsmethode ausgestalten.

Es wurde mir der Auftrag, bei der Ausarbeitung dieser Aldehyd-Darstellungsmethode mitzuwirken.

Es sei daher zunächst der allgemeine Gang dieser Arbeit beschrieben.

---

[5] B **59** 727 (1926).

Theoretisch lässt sich die Oxydation von primären Säurehydraziden ähnlich deuten wie beispielsweise die Bildung von Benzol bei der Oxydation von Phenylhydrazin[6] und die Bildung von Wasserstoff bei der Oxydation von Hydrazin unter bestimmten Bedingungen[7]. Diese letzteren Oxydationen deutet man durch die Annahme leicht zerfallener hypothetischer Diimine als Zwischenprodukte. Im Falle der Säurehydrazide kann man annehmen, dass zunächst eine Dehydrierung zu hypothetischen labilen Acyldiiminen eintritt, die spontan unter Abspaltung von Stickstoff in die Aldehyde übergehen.

V. $$R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 \xrightarrow{-H_2} R \cdot CO \cdot N{=}NH \rightarrow R \cdot CHO + N_2.$$

Nach L. Kalb und O. Gross entstehen fast immer Aldehyde, wenn milde wirkende Oxydationsmittel bei Gegenwart schwacher Basen auf primäre aromatische Säurehydrazide einwirken. Die besten Ausbeuten erhielten sie bei Anwendung von Kaliumferricyanid und Ammoniak. Erweitert wurden die Versuche durch vorliegende Arbeit zunächst dadurch, dass das Kaliumferricyanid durch ein anderes Oxydationsmittel ersetzt wurde. Als solches schien das ebenfalls milde wirkende Mangandioxyd besonders aussichtsreich.

Die Oxydation von Benzhydrazid mit Mangandioxyd wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, bei verschiedenen Temperaturen und Zusatz von wechselnden Mengen Ammoniak untersucht. Die dabei erhaltenen Aldehyd-Ausbeuten blieben aber durchweg hinter denen zurück, die mit Kaliumferricyanid erhalten wurden.

Weiter wurde mir die Aufgabe, die Oxydation von 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure-hydrazid eingehender zu untersuchen. Es lagen hier schon einige Versuche vor, nach welchen die Aussicht bestand, die Hydrazid-Methode für den wichtigen, bisher schwer zugänglichen 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd zu einem ausgiebigen und bequemen Verfahren auszuarbeiten. Dazu war es aber notwendig, die Versuche noch auf breiterer Grundlage durchzuführen, insbesondere den Einfluss der Temperatur und des Alkalitätsgrades,

---

[6] E. Fischer A. **190** 125 (1877). St. Goldschmidt B **46** 1529, 2300 (1923).
[7] F. Rasching Z. Ang. **23** 1972 (1910); **24** 1125 (1911).

festzustellen. Bei der aus Vorversuchen ermittelten günstigsten Temperatur von 17° wurde unter Anwendung des bewährten Kaliumferricyanids mit verschiedenen basischen Zusätzen gearbeitet. Als solche wurden verwendet Ammoniak, Methylamin, Pyridin, Natronlauge, Natriumbicorbonat und Phosphorsalz. Als geeignetster Zusatz erwies sich auch hier das Ammoniak. Es gelang so, den 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in einer Ausbeute von rund 60% zu gewinnen.

Versuche zur Aufklärung der Bildungsweise symmetrisch-sekundärer Hydrazide durch Oxydation primärer Säurehydrazide nach Th. Curtius.

Die Bildung von symmetrischem Dibenzoyl-hydrazin aus Benzhydrazid unter der Einwirkung von Jod in alkoholischer oder Quecksilberoxyd in Chloroform-Lösung ist theoretisch schwer zu erklären. Da ferner sekundäre Hydrazide, wie L. Kalb und O. Gross (l.c.) beobachteten, bei der Darstellung von Aldehyden durch Oxydation primärer Hydrazide mit Kaliumferricyanid und Ammoniak öfter als Nebenprodukte und in einigen Fällen, z. B. bei Cinchoninsäurehydrazid und Vanillinsäurehydrazid sogar ausschliesslich entstehen, schien es von Interesse, einen Versuch zur Aufklärung dieser Reaktion zu unternehmen. Eine Möglichkeit des Reaktionsverlaufs bestand darin, dass auch hier intermediär Diimin auftritt, welches mit schon vorhandenem Aldehyd zu Dibenzhydrazid zusammentritt. Dieser Gedanke wird durch folgende Formelreihe veranschaulicht:

$$R\cdot CO\cdot NH-NH_2 \xrightarrow{-H_2} R\cdot CO\cdot N=NH \longrightarrow R\cdot COH + N_2$$

$$R\cdot CHO + HN=N-CO\cdot R \longrightarrow R\cdot CH\begin{matrix}OH\\ \\ N=N\cdot CO\cdot R.\end{matrix}$$

$$R\cdot C\begin{matrix}OH\\ =\\ \end{matrix}N-NH-CO\cdot R \longrightarrow R\cdot CO\cdot NH-NH\cdot CO\cdot R.$$

Die Prüfung, ob dieser Reaktionsverlauf tatsächlich zutrifft, wurde in der Weise vorgenommen, dass dem Reaktionsgemisch von

vornherein eine grössere Menge Benzaldehyd zugesetzt wurde. Beruhte die Hypothese auf Richtigkeit, so musste sich der Zusatz von Benzaldehyd in einer Erhöhung der Ausbeute an sekundärem Hydrazid bemerkbar machen. Die Versuche in dieser Richtung zeigten jedoch, dass gegenüber einem Versuche ohne Zusatz von Benzaldehyd nicht nur keine Steigerung der Ausbeute an sekundärem Hydrazid eintrat, sondern dass die Wirkung des Benzaldehyds vielmehr die war, dass Benzal-benzoyl-hydrazin entstand durch Kondensation von Benzaldehyd mit Benzhydrazid. Die Bildung des symmetrischen Di-benzoylhydrazins verläuft also offenbar nicht in dem vermuteten Sinne.

Als weitere Möglichkeit des Reaktionsverlaufs wurde in Betracht gezogen, dass in erster Phase auch hier die oben besprochene und aufgeklärte Bildung von Benzal-benzoyl-hydrazin stattfinde, was unter den gegebenen Bedingungen sehr wohl angenommen werden kann. In der zweiten Phase müsste dann dieser Körper direkt zum Dibenzoylhydrazin weiter oxydiert werden, gemäss folgendem Schema:

$$R \cdot CH = N - NH \cdot CO \cdot R + O \rightarrow R \cdot COH = N - NH \cdot CO \cdot R$$
$$\rightarrow R \cdot CO \cdot NH - NH \cdot CO \cdot R.$$

Es genügte in diesem Falle einfach zu untersuchen, ob die von Curtius angewandten Oxydationsmittel, Jod in alkoholischer Lösung und Quecksilberoxyd in Chloroform-Lösung befähigt sind, diese zweite Phase, die Oxydation von Benzal-benzoyl-hydrazin zu Dibenzoylhydrazin zu bewerkstelligen. Die angestellten Versuche haben aber ergeben, dass eine Oxydation weder durch Jod, noch durch Quecksilberoxyd eintritt.

Es ist also auch diese Annahme des Reaktionsverlaufs unzutreffend.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Aufklärung der Bildung von Benzalbenzoylhydrazin aus primärem Hydrazid.

Nachweis des Vorliegens von Autoxydation.

Diese Versuche wurden am Beispiel des p-Brombenzhydrazids in zwei Reihen ausgeführt. Dieses Hydrazid wurde gewählt, weil mit ihm Curtius und Melsbach die besten Ausbeuten an Benzalbenzoylverbindung erhalten hatten.

In der ersten Reihe wurde unter Luftzutritt, in der zweiten unter strengem Luftabschluss in Wasserstoff-Atmosphäre gearbeitet.

Reihe A.

Versuch a) 3 g p-Brombenzhydrazid[1] wurden in 230 ccm absolutem Alkohol unter Zusatz von 10 ccm 1,6 prozentiger Natronlauge gelöst. In der schwachgelben Lösung schieden sich bereits nach einigen Stunden Kristalle ab. Nach 9 Tagen wurde Niederschlag I abfiltriert: 1,4 g. Das Filtrat wurde nach Zusatz von 5 ccm obiger Natronlauge wieder 23 Tage stehen gelassen. Der abfiltrierte Niederschlag II betrug 0,6 g. In 32 Tagen hatten sich also abgeschieden 2,0 g = 75 % der Theorie. Das Filtrat wurde nun nochmals nach Zusatz von 5 ccm Natronlauge 43 Tage stehen gelassen. Niederschlag III 0,2 g. Insgesamt wurden also in 75 Tagen 2,2 g Kristalle abgeschieden. Das sind 83 % der Theorie.

Versuch b) wurde genau wie Versuch a) ausgeführt. In 75 Tagen hatten sich auch hier zusammen 2,2 g Kristalle abgeschieden.

Zur Untersuchung der ausgeschiedenen Kristalle wurde Niederschlag I von Versuch a) und b) vereinigt. Der Schmelzpunkt war 230°.

[1] Nach Stollé J. pr. (2) **69** 479 (1904) Schmp. 297°.

Ein Drittel des Niederschlags zeigte, aus Alkohol einmal umkristallisiert, den Schmelspunkt 231° — 232°. Das ist der in der Literatur (Curtius und Melsbach l. c.) angegebene Schmelzpunkt des p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazins.

Dieser Schmelzpunkt scheint aber nicht der wahre Schmelzpunkt zu sein, denn er stieg beim weiteren Umkristallisieren. Nach dreimaliger Wiederholung der Umfällung aus absolutem Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 239° konstant.

Diesen Schmelzpunkt zeigen auch die mehrmals umkristallisierten vereinigten Niederschläge II und III der Versuche a) und b).

Wegen der Unstimmigkeit vorliegender Angaben mit der Literatur wurde der Niederschlag I zur weiteren Identifizierung in Benzalazin übergeführt.

Zwei Drittel des Niederschlags wurden mit verdünnter Schwefelsäure gespalten und der entstandene p-Brombenzaldehyd mit Hydrazinsulfatlösung kondensiert. Das erhaltene Produkt zeigte aus Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt 209° — 210°. Er erwies sich damit als identisch mit p-Brombenzalazin, dem dieser Schmelzpunkt zukommt.

Reihe B.

Versuch a) Eine Lösung von 0,16 g Natriumhydroxyd in 230 ccm absolutem Alkohol wurde mit Wasserstoff gesättigt, rasch 3 g p-Brombenzhydrazid eingetragen und die Lösung nochmals mit Wasserstoff gesättigt. Nach 9 Tagen hatten sich aus der gelbbraunen Lösung 0,05 g Niederschlag I abgeschieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Durch seinen Schmelzpunkt 231° — 232° erwies er sich als p-Brombenzal p'-brombenzoyl-hydrazin. Das Filtrat wurde nach Zusatz von 5 ccm 1,6-prozentiger Natronlauge und erneutem Sättigen mit Wasserstoff 23 Tage stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich 0,03 g Niederschlag II abgeschieden. Schmelzpunkt 238°. Insgesamt waren also in 32 Tagen 0,08 g p-Brombenzal-p'-brombenzoylhydrazin entstanden. Das sind 3% der Theorie, während in der Reihe I in derselben Zeit bei Luftzutritt 76% der Theorie an p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin gebildet wurden. Liess man dann das Filtrat weiter bei Luftzutritt stehen, so begann alsbald auch hier

die normale starke Abscheidung von Kristallen der Benzal-benzoyl-Verbindung, in 15 Tagen 1,45 g = 54% der Theorie.

Versuch zur Reduktion von symmetrischem sekundärem Hydrazid zu Benzal-benzoyl-hydrazin.

Der Versuch wurde mit p, p'-Dibromdibenzoyl-hydrazin[1] ausgeführt.

Die wässerig-alkoholische Lösung (1 : 4) von 6 g Natriumhydroxyd und 1,5 g Hydrazinhydrat wurde mit Wasserstoff gesättigt, rasch 1,5 g p, p'-Dibromdibenzoyl-hydrazin eingetragen und die Lösung nachmals mit Wasserstoff gesättigt. Nach 21 Tagen wurde von einer geringen Menge entstandener Soda abfiltriert. Das Filtrat wurde neutralisiert und eingedämpft. Der Rückstand wurde zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser ausgelaugt und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte er den Schmelzpunkt 297°. Der Rückstand war also unverändertes sekundäres Hydrazid.

Versuche zur Aufklärung der Bildung von sekundärem Hydrazid durch Oxydation von Benzal-benzoyl-hydrazin.

Die Versuche wurden ausgeführt mit p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin in Anlehnung an die Versuche von Curtius und Struve (l. c.) zur Oxydation von primärem Hydrazid zu sekundärem Hydrazid.

Versuch a.

Zu einer Lösung von 0,18 g p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin[2] in 110 ccm absolutem Alkohol wurden 0,12 g alkoholische Jodlösung zugegeben. Da bei Zimmertemperatur keine Reaktion eintrat, wurde bei Wasserbadtemperatur gearbeitet. Nach einer halben Stunde war fast völlige Entfärbung eingetreten. Nun wurden wieder 0,06 g Jodlösung zugegeben. Nach einer halben Stunde war die Lösung nur noch gelb gefärbt. Hierauf wurde der Alkohol im Vakuum

[1] Stollé J. pr. (2) **69** 479 (1904).

[2] Th. Curtius u. Melsbach J. pr. (2) **81** 533 (1910) Schmp. 239°.

bei 50° abgedampft. Der braunrote Rückstand wurde in Äther gelöst. Da sich beim Stehen der ätherischen Lösung nichts ausschied, war also der Versuch negativ.

Versuch b.

Eine Lösung von 0,18 g p-Brombenzal-p'-brombenzoyl-hydrazin in 130 ccm Chloroform wurde mit 0,1 g Quecksilberoxyd längere Zeit gut geschüttelt. Da bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintrat, wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde das Chloroform abgedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Aus der alkoholischen Lösung schied sich ein Niederschlag von Schmelzpunkt 230° ab. Er erwies sich damit als Ausgangsmaterial.

Versuch c.

Eine Lösung von 0,9 g p-Brombenzal-p'-Brombenzoyl-hydrazin in 300 ccm absolutem Alkohol wurde mit 0,9 g Quecksilberoxyd längere Zeit erhitzt. Die weitere Aufarbeitung des Versuches ergab, dass auch hier das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war.

Alle drei Versuche ergaben also übereinstimmend, dass keine Oxydation von Benzal-benzoyl-Verbindung zu sekundärem Hydrazid eingetreten war.

Versuche zur Bildung von sekundärem Hydrazid durch Oxydation von primärem Hydrazid.

Die Versuche wurden mit Benzhydrazid ausgeführt in Anlehnung an die Versuche von Curtius und Struve (l. c.) zur Oxydation von primärem Hydrazid zu sekundärem Hydrazid.

Die Versuche wurden in zwei Reihen ausgeführt. In jeder Reihe wurde einerseits ohne, anderseits mit Zusatz von Benzaldehyd gearbeitet.

Reihe 1.

Versuch a) 2,7 g Benzhydrazid wurden in 130 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst. In die Lösung wurden 5 g Jod eingetragen. Die Stickstoffentwicklung wurde auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Der Alkohol wurde nun im Vakuum

abgedampft und der rotbraune Rückstand in 250 ccm Äther gelöst. Nach kurzem Stehen schied sich ein Niederschlag ab, der abfiltriert und nach dem Trocknen durch Wegsublimieren des Jods gereinigt wurde. Der nun weisse Rückstand zeigte den Schmelzpunkt 233° und erwies sich damit als symmetrisches Dibenzoyl-hydrazin.

Versuch b) Dieser Versuch wurde genau wie Versuch a) ausgeführt. Nur waren dem Reaktionsgemisch von vornherein 7,4 g (6 Mol) Benzaldehyd zugesetzt.

Der hier erhaltene Rückstand hatte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 204°. Es war also hier an Stelle von Dibenzoyl-hydrazin, Benzal-benzoyl-hydrazin entstanden.

Auch beim Eintragen der alkoholischen Lösung vom Benzhydrazid in die Mischung von Benzaldehyd und Jod entstand nur Benzal-benzoyl-hydrazin.

Reihe II.

Versuch a) In die Lösung von 2,7 g Benzhydrazid in 130 ccm absolutem Alkohol wurden 4,3 g gefälltes Quecksilberoxyd langsam eingetragen. Die Stickstoffentwicklung wurde hier erst bei 50° stark. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Quecksilber abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der graue Rückstand wurde aus Alkohol umgefällt und hatte dann den Schmelzpunkt 232°. Das entstandene Produkt war also symmetrisches Dibenzoyl-hydrazin.

Versuch b) Die Lösung von 2,7 g Benzhydrazid in 130 ccm Alkohol wurde ganz langsam zu einer Mischung von 7,4 g Benzaldehyd und 4,3 g Quecksilberoxyd zugegeben. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde das Quecksilber abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf ein kleines Volumen gebracht. Hierauf wurde etwas Wasser zugegeben und der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat enthielt gelbe Öltröpfchen. Nach dem Anreiben mit Äther wurden sie fest und zeigten nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 205°. Es war wieder Benzal-benzoyl-hydrazin entstanden.

Diese Versuche zeigen also, dass sowohl bei Anwendung von Jod als auch von Quecksilberoxyd ohne Zusatz von Benzaldehyd

immer sekundäres Hydrazid entstand, dass dagegen bei Zusatz von Benzaldehyd immer Benzal-benzoyl-hydrazin entstand.

Oxydation von Benzhydrazid mit Mangandioxyd.[3]

2 g Hydrazid[4] wurden unter Erwärmen in 50 ccm Wasser gelöst, dann vorsichtig abgekühlt, um ein Wiederausscheiden des Hydrazids zu verhindern. Die Lösung wurde nun teils mit teils ohne Zusatz von Ammoniak in einen Destillationskolben gebracht. Jetzt wurde Mangandioxydpaste eingetragen und die Oxydation bei den Versuchen 1—5 bei 20°, bei Versuch 6 aber bei 50° ausgeführt. Es trat sofort in allen Fällen starke Stickstoffentwicklung auf. Nach Beendigung der Reaktion wurde Wasser, und falls Ammoniak zugesetzt war, ausserdem noch verdünnte Schwefelsäure zugegeben und der gebildete Benzaldehyd sofort überdestilliert. Das Destillat wurde in einer Vorlage mit essigsaurer Phenylhydrazin-Lösung aufgefangen. Das entstandene Phenylhydrazon wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, dann einige Stunden stehen gelassen, abfiltriert und getrocknet.

In einem Falle (Versuch 4) war 1 g Hydrazid in 50 ccm Alkohol gelöst. Die Reaktion wurde im übrigen genau wie oben ausgeführt.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in folgender Tabelle dargestellt.

Nr.	Temp.	NH_3 10 n ccm	Hydrazid g	MnO_2 g	% Aldehyd
1	20°	—	2	1,3	2,3
2	20°	—	2	1,3	3,4
3	20°	25	2	1,3	7,0
4	20°	12,5	1	2,6	8,0
5	20°	25	2	2,6	9,0
6	50°	25	2	2,6	16,0

[3] Das Mangandioxyd wurde hergestellt nach Morawski u. Stingl J. pr. (2) 18 78 (1878). Nach dem Waschen bis zur neutralen Reaktion wurde es mit Wasser zu einer dünnen Paste angerührt, deren Gehalt durch Titration bestimmt wurde. 1 g Paste entsprach 0,2 g Mangandioxyd.

[4] Dargestellt nach Curtius u. Struve J. pr. (2) 50 295 (1894).

Die Tabelle zeigt einerseits, dass die Anwendung der doppelten Menge Mangandioxyd für die Aldehydausbeute günstig ist, (Versuche 3 und 5). Andererseits lässt sie erkennen, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur die Ausbeute an Aldehyd wesentlich steigert (Versuche 5 und 6).

Oxydation von 3, 4, 5,-Trimethoxybenzoesäure-hydrazid mit Kaliumferricyanid.

Bei diesen Versuchen wurde 1 g Hydrazid[5] in 70 ccm Wasser in der Hitze gelöst und der basische Zusatz, soweit nötig in Wasser gelöst, zugegeben. Die Mischung wurde nun auf 17° abgekühlt, und zwar vorsichtig, um ein Ausscheiden des Benzhydrazids zu vermeiden. In diese Mischung wurde nun 1 n- Kaliumferricyanid-Lösung (3 Mol auf 1 Mol Hydrazid) langsam zugegeben. Sie nahm dabei eine orange- bis tief dunkelrote Farbe an und war zuerst klar, trübte sich dann langsam und schied schliesslich einen Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Er zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 232°, war also identisch mit 3, 4, 5 - Trimethoxybenzal- 3, 4, 5 - Trimethoxybenzoylhydrazin. Das Filtrat, das sämtlichen gebildeten freien Aldehyd in Lösung enthielt, wurde mit Äther extrahiert bis die Flüssigkeit mit Essigsäure und Phenylhydrazin keine Abscheidung von Phenylhydrazon mehr gab. Die Ätherlösung wurde nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Natronlauge gewaschen und in einem gewogenen Kölbchen eingedampft.

Zum Schluss wurden bei 100° im Vakuum die letzten Reste von Lösungsmittel und Wasser vertrieben. Der ölige, bald kristallisierende Rückstand wurde gewogen. Nach dem Umkristallisieren des Alkohols zeigten die erhaltenen Kristalle den für 3, 4, 5 - Trimethoxybenzaldehyd bekannten Schmelzpunkt 77°.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate dieser Versuchsreihe zusammengefasst.

---

[5] L. Kalb und O. Gross B **59** 727 (1926).

Nr.	Basische Zusätze 6 Mol pro 1 Mol Hydrazid Temp. 17°	% Acylhydrazon	% freier Aldehyd
1	Ammoniak	10	59
2	Methylamin	26	9
3	Pyridin	31	19
4	Natronlauge	17	12
5	Natriumbicarbonat	1	21
6	Phosphorsalz	22	26

Aus der Tabelle geht hervor, dass auch bei diesem Hydrazid der Zusatz von Ammoniak am günstigsten auf die Ausbeute an freiem Aldehyd wirkt und dass die Menge des Kondensationsproduktes (Acylhydrazon) in diesem Falle im Vergleich zu anderen Zusätzen sehr zurückschritt.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich am 1. Oktober 1900 als Sohn des Prokuristen Richard Hahn zu Ulm a. D. Von Januar 1908 an besuchte ich die dortige Elementarschule, dann das Realgymnasium, welches ich mit der Notreife Juli 1918 verliess, um in den Heeresdienst zu treten. Nach meiner Entlassung besuchte ich von Januar 1919 bis Juli 1919 wieder das Realgymnasium. Vom Wintersemester 19/20 an widmete ich mich dem Studium der Chemie zunächst im Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Stuttgart, dann vom Wintersemester 22/23 an im Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften an der Universität München, woselbst ich im Mai 1924 das Verbandsexamen und im Juli 1925 das Doktorandum ablegte.